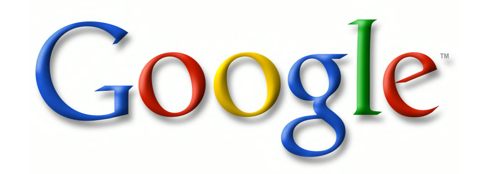

Google


UC-NRLF
B 3 849 977

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

PARIS. — IMPRIMERIE PILLET FILS AINÉ
5, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS

BULLETIN
MENSUEL
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

COMPRENANT

LE COMPTE RENDU DES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ

ET

L'ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Publiés en France et à l'Étranger

PAR MM.

CH. BARRESWIL, J. BOUIS, CH. FRIEDEL, E. KOPP
FÉLIX LE BLANC & AD. WURTZ

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

DE CLERMONT, DEHÉRAIN, A. GIRARD, CH. LAUTH, A. RICHE, SCHÜTZENBERGER, THOYOT, A. VÉE & E. WILLM

ANNÉE 1867

2e SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME VIII

LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET Cie
à Paris, 77, boulevard Saint-Germain
LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND
LEIPZIG, 3, KÖNIGS-STRASSE

1867

NEUVIÈME ANNÉE

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 21 JUIN 1867.

Présidence de M. Troost.

M. Hugo Blanck est nommé membre résidant.

M. le Dr Sandras adresse une lettre pour appeler l'attention de la Société sur les Eaux minérales phosphatées ferrugineuses, et sur la composition et la solubilité des phosphates de fer naturels et artificiels.

M. Terreil fait observer qu'il s'occupe de l'étude des phosphates de fer et qu'il a reconnu que le phosphate de fer bleu est un phosphate attirable à l'aimant.

La correspondance imprimée comprend :

1° Trois numéros (8, 9 et 10) du journal : *The Laboratory.*

2° *Essai sur les eaux minérales phosphatées ferrugineuses*, par M. C. Sandras.

3° Une brochure en anglais *sur les météorites de l'Ohio*, par M. Lawrence Smith (1861).

4° Une brochure en italien *sur les eaux thermales acidules et sulfureuses de la Toscane*, par M. J. Campani.

5° *Etudes sur la fabrication des fromages*, par M. L. de Martin.

M. Friedel complète les explications qu'il a données dans la dernière séance sur le mercaptan silicique obtenu dans un travail fait en commun avec M. Ladenburg.

M. Terreil annonce qu'en fondant du sulfate de cuivre avec du chlorure de sodium, à équivalents égaux, il a obtenu du chlorure double de cuivre et de sodium. En faisant passer de l'acide chlorhydrique humide sur du sulfate de fer et en opérant rapidement, il se produit des cristaux octaédriques. Le fer chromé s'obtient de la même manière.

M. Troost fait connaître qu'il s'occupe avec M. H. Deville *des chlorobromures et des chloro-iodures d'étain*. Il indique que les produits changent de composition avec la température.

M. Terreil ajoute qu'en faisant passer de l'iode sur des pointes de fer, il se forme du protoïodure de fer d'une facile conservation.

SÉANCE DU 5 JUILLET 1867.

Présidence de M. Troost.

M. Tantin, pharmacien, est nommé membre non résidant.

La Société reçoit :

1° Le *Bulletin de l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg*, t. X, année 1866, et deux fascicules du t. XI (1867).

2° *Annales de quimica*, etc. (*Annales de chimie et de pharmacie*, etc.), publiées à Madrid sous la direction de MM. L. M. Utor et G. de la Puerta (1867).

M. Lecoq de Boisbaudran expose ses recherches *sur les dissolutions salines sursaturées;* cette communication fait suite au travail publié par l'auteur dans les *Annales de chimie et de physique* (octobre 1866).

M. Oppenheim expose la suite de ses recherches sur les propriétés comparées du chlorure d'allyle et de son isomère le propylène chloré.

M. Ladenburg présente quelques observations au sujet de cette communication.

M. Naquet rend compte des premiers résultats de recherches entreprises en commun avec M. Louguinine sur les composés bromés du camphre.

SÉANCE DU 19 JUILLET 1867.

Présidence de M. Troost.

M. le Dr Roucher, pharmacien en chef à l'hôpital du Gros-Caillou, est nommé membre résidant.

La Société reçoit le *Compte-rendu des travaux de l'Association scientifique de France* (*session de Montpellier*), par M. de Martin.

M. Lecoq de Boisbaudran expose la suite de ses recherches *sur les dissolutions salines sursaturées.*

M. Lemoine expose ses recherches *sur les conditions de la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire.*

M. Lieben expose ses recherches *sur quelques réactions de l'éther monochloré,* et présente des vues qui lui sont propres au sujet de la constitution de ce composé et de ses dérivés.

M. Bourgoin présente à ce sujet quelques observations.

M. le Président rappelle que cette séance est la dernière avant les vacances.

La séance de rentrée aura lieu le 15 novembre.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur quelques expériences relatives à la sursaturation des dissolutions salines, par M. LECOQ DE BOISBAUDRAN.

Dans un premier travail (1), j'avais examiné l'action des sulfates cristallisés de CbO, de FeO, de CuO, de ZnO et de MgO sur les solutions sursaturées de sulfate de nickel; j'avais reconnu que ces divers sels faisaient indistinctement cristalliser les solutions sursaturées de sulfate de nickel, lorsque celles-ci étaient concentrées; mais que pour des liqueurs plus étendues, on n'obtenait de cristallisation qu'avec quelques-uns seulement de ces cinq sulfates. J'avais observé, en outre, que le contact de ces divers sels produisait des cristaux qui n'avaient pas tous la même apparence.

En effet, les six sulfates en question (2), quoique pouvant devenir isomorphes dans certaines circonstances, ne le sont pas tous dans leur état ordinaire. Leurs formes et leurs états d'hydratation varient avec la température, et les formes correspondantes ne sont pas toujours celles qui coexistent à une température donnée.

Considérés à 15 ou 20 degrés centigrades, ces sulfates peuvent se di-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér. Octobre 1866.

(2) CbO, FeO, CuO, ZnO, MgO et NiO.

viser en trois groupes, composés chacun de sels véritablement isomorphes :

I.	$CuO,SO^3,5HO$	clinoédrique
II.	$FeO,SO^3,7HO$	clinorhombique.
	$CbO,SO^3,7HO$	—
III.	$NiO,SO^3,7HO$	orthorhombique.
	$MgO,SO^3,7HO$	—
	$ZnO,SO^3,7HO$	—

Lorsqu'on introduit dans la solution sursaturée d'un de ces sels un petit cristal appartenant à *un groupe voisin* (1), on obtient une cristallisation qui présente les formes du sel ajouté, mais il faut que la solution soit très-concentrée. Si, après avoir obtenu une telle cristallisation, on touche le liquide avec un cristal appartenant au même groupe que le sel sursaturé, il se forme de nouveaux et *plus abondants* cristaux; en même temps, les premiers déposés deviennent opaques en prenant la structure propre aux derniers. On peut obtenir successivement ainsi trois ou quatre (2) cristallisations tout à fait différentes, dont chacune détruit les précédentes. C'est donc toujours la modification de forme, ou l'hydrate isomorphe réel du sel, qui se dépose.

J'ai obtenu, par ce procédé, des sels sous des formes cristallines qu'on n'observe ordinairement qu'à des températures très-éloignées de celle de mes expériences; ainsi, vers 15 ou 20 degrés, on peut faire produire successivement à *une même solution* sursaturée de sulfate de cuivre :

1° Des pyramides (ou octaèdres) à base carrée, tronquées parallèlement à la base, contenant 6 équiv. d'eau; elles se forment lorsqu'on ajoute au liquide une trace de sulfate de nickel légèrement opaque (3). Ces cristaux se décomposent avec une rapidité extrême lorsqu'on cherche à les dessécher ou qu'on les touche avec un corps sec. Ils se décomposent souvent aussi spontanément au sein du liquide, en se transformant en une masse pâteuse et opaque. Leur analyse présente de très-grandes difficultés; elle s'effectue en les lavant rapidement à l'eau, à l'alcool faible, à l'alcool fort, à l'éther anhydre, et les traitant dans un appareil spécial que je me réserve de décrire plus tard.

2° Des cristaux semblables à ceux du sulfate de fer ordinaire; ils détruisent par leur contact les pyramides à 6HO et peuvent se former

(1) Le cobalt semble faire exception et se rapprocher beaucoup du troisième groupe. Je n'ai pas obtenu son sulfate sous la forme du sulfate de cuivre clinoédrique. (*Voir plus loin.*)

(2) Quatre dans le cas du mélange de plusieurs sulfates.

(3) Il contient alors de petits cristaux d'un quatrième type : $NiO,SO^3,6HO$, à base carrée.

dans des liqueurs beaucoup moins concentrées, mais ils se décomposent spontanément aussi avec la plus grande facilité.

3° Des cristaux clinoédriques ordinaires qui détruisent les modifications précédentes.

La solution sursaturée de sulfate de fer peut fournir, toujours à 15 ou 20 degrés :

1° Des cristaux semblables à ceux du sulfate de cuivre ordinaire; ils sont très-difficiles à obtenir, car ils ne se forment que dans les liqueurs très-concentrées, lesquelles produisent spontanément des cristaux clinorhombiques avec une grande facilité.

2° De longues aiguilles semblables à celles du sulfate de magnésie ou du sulfate de zinc; ces aiguilles n'exigent pas, pour se former, des liqueurs aussi concentrées que la modification précédente.

3° Des cristaux clinorhombiques ordinaires qui détruisent rapidement les deux premiers types.

Vers 15 ou 20 degrés, le sulfate de cobalt fournit aussi :

1° Des aiguilles du type $SO^3,ZnO,7Aq$.

2° Des cristaux clinorhombiques ordinaires qui détruisent les précédents.

3° Le sulfate de cuivre provoque dans les solutions concentrées le dépôt de cristaux *très-abondants*, qui paraissent détruire les aiguilles orthorhombiques et qui cependant ne se forment pas au contact du sel de cuivre dans des liqueurs assez concentrées pour fournir encore abondamment de ces aiguilles; ils se forment également au contact du sel produit par l'évaporation à chaud du sulfate de cobalt. Ces faits et d'autres qu'il serait trop long de rapporter ici, me portent à croire qu'il y a là un effet de cristallisation spontanée comparable à ce qui arrive aux sulfates de cuivre, de fer ou de nickel, lorsque leurs solutions concentrées sont en présence de certains précipités et que les cristaux qui nous occupent sont bien à 6HO. Au reste, je m'occupe de compléter leur étude.

Le sulfate de nickel fournit à 15 ou 20 degrés environ :

1° Des tables rhomboïdales épaisses (1), transparentes et unies, du type sulfate de fer clinorhombique.

2° Des cristaux à 6Aq, qui se produisent spontanément au contact du sulfate de cuivre ordinaire et de quelques précipités; ils se forment aussi au contact du sel résultant de l'évaporation à 50 degrés (environ) de la solution de sulfate de nickel : ils détruisent les précédents.

(1) Souvent aussi hautes que larges.

3° Des aiguilles (à 7HO) ordinaires qui détruisent les deux types précédents.

Le sulfate de magnésie peut produire, dans les mêmes circonstances, des cristaux correspondant à ceux du sulfate de nickel; mais il y a cette différence qu'ici la modification à 6HO est détruite par le type fer à 7HO, contrairement à ce qui arrive avec le sulfate de nickel.

La stabilité relative des types secondaires ne suit donc pas toujours le même ordre dans deux sels identiques, quant à leurs modifications les plus stables. Enfin, les tables rhomboïdales (type fer) qui se forment dans les solutions concentrées de sulfate de magnésie sont minces et fortement striées parallèlement aux côtés du rhombe. Je n'ai obtenu de petits cristaux épais et unis qu'en opérant avec des liqueurs peu sursaturées.

Le sulfate de zinc se comporte comme le sulfate de magnésie, dont il paraît se rapprocher un peu plus que du sulfate de nickel.

Je ferai remarquer que je n'ai pu obtenir les six sels *purs* que sous *trois formes chacun.*

Il m'a été jusqu'ici impossible de produire :

$CuO,SO^3,7HO$	orthorhombique.
$FeO,SO^3,6HO$	à base carrée.
$CbO,SO^3,5HO$	clinoédrique.
$NiO,SO^3,5HO$	—
$MgO,SO^3,5HO$	—
$ZnO,SO^3,5HO$	—

Il résulte de ce qui précède qu'il existe un isodimorphisme général des sulfates appartenant à nos deux derniers groupes, dont les cinq sels peuvent s'obtenir vers 15 ou 20 degrés en cristaux, soit orthorhombiques, soit clinorhombiques, tout en conservant 7 équiv. d'eau de cristallisation.

Action des chlorhydrates d'essence de térébenthine sur l'aniline et sur la rosaniline, par **MM. Ch. LAUTH** et **A. OPPENHEIM.**

Les réactions des isomères des éthers iodhydriques (notamment l'iodure d'isopropyle) sur l'aniline et la rosaniline, nous ont engagés à examiner l'action qu'exercent sur ces derniers corps des composés semblables, mais plus éloignés par leurs propriétés des éthers proprement dits.

Les chlorhydrates de l'essence de térébenthine sont dans ce cas. Ils ne se transforment ni en alcools, ni en *pseudo-alcools*, comme M. Berthelot l'a prouvé pour le camphène, et comme l'un de nous l'a dé-

montré pour le chlorhydrate de terpilène (1). Cette différence se manifeste encore dans les réactions suivantes :

Le chlorhydrate solide de camphène $(\mathrm{C^{10}H^{16}})''\mathrm{HCl}$ n'agit pas sur la rosaniline, même lorsqu'on chauffe leurs dissolutions alcooliques pendant plusieurs heures à 200°.

Ce chlorhydrate se dissout facilement dans l'aniline, et il y a réaction entre ces deux corps en opérant en vase clos à 150°. En chauffant pendant 12 heures, on transforme cette dissolution en une masse pâteuse cristalline. L'eau en extrait du chlorhydrate d'aniline. Le résidu a été traité par l'acide chlorhydrique dilué pour enlever l'excès d'aniline, puis mêlé avec de l'eau et soumis à la distillation. La vapeur d'eau entraîne un corps cristallin blanc, à odeur de camphre, fondant à 40° environ, présentant, en un mot, tous les caractères du térécamphène.

Le camphène ainsi préparé contient cependant une petite quantité d'un chlorure qu'on n'est pas parvenu à séparer. Il a donné à l'analyse Carbone 87,08 et Hydrogène 11,09 au lieu de 88,24 et 11,76 p. °/$_{o}$ qu'exige la théorie. Le camphène ainsi préparé ne dévie pas le plan de polarisation des rayons lumineux. On trouve dans la cornue, en petite quantité, une matière semi-liquide et résinoïde formée aux dépens du camphène.

Le bichlorhydrate solide de camphène $(\mathrm{C^{10}H^{16}})^{\mathrm{IV}},\mathrm{H^2Cl^2}$, chauffé en solution alcoolique avec la rosaniline, donne naissance à une matière brunâtre, qui n'offre rien d'intéressant pour l'industrie et qui n'a pas été obtenue dans un état propre à l'analyse. Le bichlorhydrate se dissout très-facilement dans l'aniline. En chauffant cette solution dans un ballon ouvert, il se produit une réaction subite dès qu'on atteint le point d'ébullition de l'aniline. Elle se manifeste par le dépôt d'un corps cristallin, qui n'est autre que le chlorhydrate d'aniline. Par le refroidissement, on sépare complétement ce composé et il reste du terpilène qui, lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau, et desséché sur du carbonate de potassium, se reconnait facilement par son point d'ébullition et par sa réaction sur le gaz chlorhydrique. Ce gaz le transforme de nouveau et presque entièrement en bichlorhydrate de terpilène. La réaction de l'aniline sur ce corps est nette. Il ne se forme pas de produit secondaire. On sait que, jusqu'à présent, le terpilène n'a été produit que par l'action du sodium sur le bichlorhydrate, parce que les alcalis hydratés transforment ce chlorure en terpinol $\mathrm{C^{10}H^{16},H^2O}$. La méthode que nous proposons est avantageuse; elle pourra sans doute servir à la production facile d'autres hydrocarbures.

(1) *Bulletin des séances de la Société chimique*, p. 84 (1862).

Ayant eu à notre disposition une certaine quantité d'acide carbonique solide, nous avons eu recours au froid produit par cet agent mêlé à l'éther, pour essayer de faire cristalliser le terpilène. Mais cet hydrocarbure est resté tout à fait liquide, tandis que le menthène $C^{10}H^{18}$ est devenu sirupeux, et que le bichlorhydrate liquide de terpilène s'est transformé dans sa modification solide. Une fois formés, ces cristaux de bichlorhydrate se sont conservés à la température ordinaire.

Recherches sur l'emploi agricole des sels de potasse, par M. P. P. DEHÉRAIN.

— Première partie. —

L'importance qu'a acquise depuis une quinzaine d'années le commerce des phosphates, démontre clairement que la culture a compris l'utilité des engrais minéraux; l'industrie agricole ne peut toutefois payer ses matières premières qu'à un prix très-modéré, et il était à craindre qu'abondamment pourvue de phosphates, elle ne vînt à manquer de sels de potasse ; jusqu'à ces derniers temps, en effet, les gisements de cette matière étaient rares et elle se maintenait à un prix trop élevé pour faire habituellement partie des engrais, lorsque la découverte des sels de potasse dans le gisement de Stassfurt-Anhalt vint complétement changer les conditions d'emploi des engrais alcalins.

M. Joulin a inséré au *Bulletin de la Société* une étude approfondie du gisement de Stassfurt (1) et des industries auxquelles son exploitation a donné naissance; on trouve encore dans le travail de cet ingénieur un résumé des recherches qui ont été poursuivies en Allemagne pour fixer la valeur des sels de potasse comme engrais; mais on ne saurait, sur de semblables sujets, trop multiplier les expériences, car les conditions de sol, de climat ou d'humidité dans lesquelles la culture a lieu peuvent singulièrement modifier les résultats. Nous nous sommes donc résolus à profiter des circonstances favorables où nous nous trouvions à Grignon, et du bienveillant appui que l'Administration de l'agriculture nous a déjà accordé à différentes reprises, pour établir une série de cultures destinées à étudier l'influence des engrais de potasse.

Notre travail s'est trouvé naturellement divisé en deux parties :

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. III (1865), p. 323, 401 ; t. IV, p. 329 ; t. VI, p. 98, 177 et 355. — Voyez aussi le Mémoire de M. Fuchs, *Annales des Mines* et *Bulletin de la Société d'encouragement*, 2e sér., t. XII, p. 146 et 209 (1865).

nous avons d'une part déterminé si les engrais de potasse étaient rémunérateurs, c'est-à-dire si l'excès de récolte obtenue sous leur influence était suffisant pour payer la dépense qu'ils avaient occasionnée; et, d'autre part, nous avons analysé les végétaux récoltés afin de reconnaître si les engrais de potasse avaient modifié d'une façon quelconque la composition des plantes elles-mêmes, et augmenté la secrétion de quelques-uns des principes immédiats qu'elles renferment.

I

DE L'INFLUENCE DES ENGRAIS DE POTASSE SUR L'ABONDANCE DES RÉCOLTES.

§ 1. — *Importance agricole de la potasse.*

L'usage des cendres dans le blanchissage du linge, les analyses nombreuses des cendres des végétaux sauvages et cultivés, ont dévoilé depuis longtemps la présence de la potasse dans les cendres des plantes. On ne saurait affirmer cependant qu'elle a une influence quelconque sur leur développement avant de l'avoir démontré par des expériences synthétiques, car nous avons reconnu que, si les végétaux renferment souvent des principes minéraux qui semblent engagés en combinaison dans leurs tissus et en former en quelque sorte partie intégrante, ils présentent aussi des substances minérales simplement déposées dans leurs organes par l'évaporation de l'eau qui y a circulé (1).

M. G. Ville a donné, au reste, sur ce sujet les résultats de plusieurs expériences dignes d'attention. D'après lui, la végétation languit lorsqu'elle est absolument privée de potasse; du froment semé dans un sol stérile et amendé seulement avec une matière azotée et du phosphate de chaux n'a donné qu'une récolte chétive, tandis que le rendement a quintuplé lorsqu'à ces deux matières est venue s'ajouter la potasse; celle-ci, au reste, ne saurait être remplacée par la soude (2).

Cette expérience, démontrant que certaines plantes ne peuvent se développer normalement que lorsqu'elles rencontrent dans le sol une certaine quantité de potasse soluble, conduirait à admettre que cette base est un élément indispensable à la végétation, et viendrait à l'appui de l'opinion souvent formulée par le baron de Liebig, qui attribue à l'épuisement du sol arable en acide phosphorique et en potasse, la

(1) Mémoire manuscrit couronné par l'Académie des sciences en 1865.— Voyez un extrait de ce travail dans la sixième année de l'*Annuaire scientifique* de l'auteur (1867) : *la nutrition des végétaux.*

(2) *Comptes rendus*, t. LI, p. 246, 437 et 874 (1860).

disparition de certaines cultures, autrefois florissantes en Allemagne, et l'état maladif habituel de quelques-unes de nos plantes usuelles (1).

Chacune de nos cultures enlevant au sol une fraction, plus ou moins grande, de la masse de principes utiles aux plantes qu'il renferme, il n'est pas douteux qu'il y ait diminution de ces principes utiles, puisque tout ce qui sort du domaine n'y rentre pas, et si la quantité de ces principes qui se trouvait dans le sol, au moment où l'on en a commencé la culture, était faible, on conçoit que l'épuisement se fasse sentir par une diminution dans l'abondance de la récolte et par la débilité des plantes qui la composent.

Toutefois, pour affirmer que l'abandon de certaines cultures, ou les maladies qui attaquent certains végétaux, sont bien dues à l'épuisement du sol, il faut en donner une démonstration complète, d'abord par l'analyse du sol, ensuite par l'emploi direct sur le sol des sels de potasse ou des phosphates ; on reconnaîtra ainsi, d'une part, si la quantité d'alcalis qui existe dans le sol est insuffisante pour fournir à la consommation des récoltes pendant un grand nombre d'années, et d'autre part, si l'abondance de la récolte et la vigueur de la végétation, obtenues sous l'influence des engrais alcalins, démontrent qu'on a fourni au sol précisément ce qui lui manquait.

Cherchons donc si l'épuisement qui, d'après M. Liebig, doit suivre l'application de la *culture vampire* de l'Europe, est prochaine, en déterminant d'une part la quantité de potasse contenue dans le sol arable, et d'autre part celle qu'enlèvent les cultures les plus exigeantes.

Si nous nous basons sur les résultats obtenus à Grignon dans nos cultures de 1866, nous trouverons pour la quantité d'alcalis enlevés à un hectare les résultats suivants, que nous plaçons à côté de ceux qu'ont fourni à M. Boussingault ses cultures de Bechelbronn, pour qu'on puisse juger des différences qui se présentent dans des recherches de cette nature.

(1) Voyez les *Lettres sur l'agriculture*, et notamment les *Lois naturelles de l'agriculture.*

(*Tableau n° 1.*)

Poids des alcalis enlevés à un hectare par différentes plantes cultivées.

(Tableau N° 1.)

Noms des plantes cultivées.		Nom de la pièce où elles ont été récoltées.	Poids de la récolte d'un hectare.	Poids des cendres prélevées à l'hectare.	Poids de la potasse prélevée à l'hectare.	Poids de la soude prélevée à l'hectare.	Poids des alcalis.	Observations
			kil.	kil.	kil.	kil.	kil.	MM.
Betteraves (racines seulement)	No 1	Bechelbronn.....	40.000	192.8	(2)	»	63.5	Boussingault.
	No 2	Défonce (Grig.) (1)	42.700	298	91.9	61.4	153.8	Dehérain.
	No 3	7e divis. (Grignon)	36.400	224.8	48.1	61.8	109.9	Id.
Pommes de terre (tubercules seulement)	No 1	Bechelbronn.....	12.800	123.4	»	»	89.9	Boussingault.
	No 2	Défonce (Grign.).	9.200	82.8	24.9	16.5	40.4	Dehérain.
	No 3	7e divis. (Grignon)	9.826	94.3	29.9	15.4	46.3	Id.
Froment (grain seulement)	No 1	Bechelbronn.....	1343	27.5	»	»	8.1	Boussingault.
	No 2	7e divis. (Grignon)	1705	32.4	6.83	3.43	10.3	Dehérain.
Trèfle..........		Bechelbronn.....	5100	310	»	»	84.1	Boussingault.
Luzerne...	No 1	5e divis. (Grignon)	8760	517	60.35	20.97	81.3	Dehérain.
	No 2	5e divis. (Grignon)	6850	317	37.79	30.95	68.7	Id.

(1) Voyez plus loin les analyses de ces terres.
(2) Les nombres ont été fournis par des carrés qui n'avaient pas reçu de sels de potasse.

On voit que la quantité de potasse prélevée sur un hectare est assez considérable, mais avant d'en tirer aucune conclusion il faut jeter les yeux sur les tableaux n°s 2 et 3, où sont indiquées : la composition des terres de Grignon sur lesquelles on a opéré, et la richesse en alcalis d'un grand nombre d'autres sols cultivés.

(Tableaux nos 2 et 3).

Analyse d'un kilogramme des terres sur lesquelles ont porté les expériences sur les sels de potasse.

(Tableau N° 2.)

NATURE DES MATIÈRES DOSÉES.	Terre de la défonce.	Terre de la 7e division.	Terre de la 5e division.
Analyse physique.			
Sable	202.0	298.4	324.80
Argile et calcaire	719.6	678.3	551.20
Eau	78.4	23.3	124.00
	1000.0	1000.0	1000.00
Analyse chimique.			
	gr	gr	gr
Azote	1.86	2.65	2.57
Ammoniaque toute formée	0.316	0.158	0.078
Potasse (soluble dans l'eau)	0.160	0.016	0.550
Chaux	154.40	9.05	28.450
Acide sulfurique	5.30	9.05	14.260
Acide phosphorique	0.007	0.12	0.090

Quantités de potasse soluble contenue dans un kilogramme et dans un hectare de différentes terres.

(Tableau N° 3.)

DÉSIGNATION DES TERRES ANALYSÉES.	Potasse contenue dans un kilogr.	Potasse contenue dans un hectare.	OBSERVATIONS.
	gr.	kilos.	M. Boussingault a dosé la potasse et la soude engagées en combinaison avec les acides bruns.
Liebfrauenberg	»	160	
Bechelbronn	»	2240	
Bitschwiller	»	960	
Terre noire de Russie, n° 1	0.128	512	Dehérain.
Id. Id. n° 2	0.048	192	Id.
Id. Id. Id	0.058	232	Id.
Terre des Chapelles-Bourbon (Seine-et-Marne)	0.017	68	Id.
Verlives (Eure), terre de potager	0.487	1948	Id.
Sologne (Mesnil)	0.192	768	Id.
Terre franche (Jardin des Plantes)	0.046	184	Id.
— d'Eragny (Seine-et-Oise)	0.084	336	Id.
— d'Alfort (Seine)	0.082	328	Id.
— de la Guéritaude (Indre-et-L.)	traces	»	Id.
— de la Défonce (Grignon)	0.160	640	
— de la 7e division (Grignon)	0.016	64	
— de la 5e division (Grignon)	0.550	2200	

Les nombres insérés au tableau n° 3 représentent la potasse soluble extraite de la terre arable par un lavage à l'eau froide; ils montrent que cette quantité de potasse est très-variable, et que souvent elle est très-faible et même insuffisante pour fournir à une récolte de betteraves ou de pommes de terre. Je ne crois pas cependant qu'il faille conclure de ces essais que la disette de potasse soit habituelle et qu'une récolte qui a occupé le sol pendant plusieurs mois ne trouvera qu'une quantité de potasse représentée par les chiffres cités plus haut. Ceux-ci nous donnent la potasse *soluble* qu'il était possible d'enlever au sol par un lavage prolongé, au moment de l'essai; elle ne nous indique en aucune façon la quantité totale de potasse contenue dans le sol d'un hectare. Les chimistes allemands ont fait cette détermination et ils ont trouvé pour la quantité totale de potasse existant dans le sol des nombres bien différents de ceux que nous venons de citer. On en jugera par les exemples suivants :

		Kilos de potasse à l'hectare.
Terre de	Dalheim	76,760
—	Burgwegeleben	51,480
—	Wollup	63,000
—	Burgbornheim	45,800
—	Beesdau	68,080
—	Cartlow	40,760 (1)

Ainsi il existe souvent dans le sol d'un hectare une quantité notable de potasse capable de suffire aux exigences de la culture intensive pendant une longue période d'années, mais cette potasse est engagée souvent dans des combinaisons où elle reste immobilisée jusqu'à ce que l'action incessante des agents atmosphériques la rende soluble en attaquant les roches complexes dont elle fait encore partie. De même que les combinaisons azotées accumulées dans le sol pendant des siècles, et formant les composés bruns insolubles désignés par M. P. Thenard sous le nom de fumates, sont infiniment plus abondants que les sels ammoniacaux ou les nitrates; de même que les phosphates combinés à l'oxyde de fer et à l'alumine constituent souvent la totalité des matières phosphatées contenues dans le sol, tandis qu'on rencontre en très-faible quantité les phosphates alcalins ou même les phosphates de chaux et de magnésie solubles dans l'acide carbonique, de même enfin on rencontrera surtout la potasse engagée dans des combinaisons insolubles, et celle qui existe dans le sol à

(1) Cités par M. Boussingault : *Agronomie*, *Chimie agricole*.

l'état soluble ne représentera qu'une fraction minime de la masse totale; toutefois cette masse elle-même ne sera pas inutile et servira plus ou moins longtemps de réserve pour fournir aux exigences de la culture ; ainsi, il est peu vraisemblable que notre culture européenne soit susceptible d'être arrêtée prochainement dans sa voie progressive par un manque absolu de potasse. Toutefois, les nombres insérés au tableau n° 3 montrent combien est variable la quantité de potasse soluble, c'est-à-dire de potasse actuellement à la disposition des plantes qui existent dans les sols de différentes natures, et on conçoit que les engrais de potasse puissent exercer une action favorable sur des sols de cette nature, qui, bien qu'ayant une réserve encore considérable, ne seraient peut-être pas capables de fournir, dans le court espace de temps qui s'écoule depuis les semis jusqu'à la récolte des pommes de terre ou des betteraves, les quantités de potasse considérables que réclament ces plantes. Si donc, d'une façon générale, il y a lieu d'être rassuré, et si l'on ne voit pas que la position de la culture soit, pour un avenir prochain, aussi désespérée que semblerait l'indiquer les publications de l'illustre chimiste de Munich, on peut cependant rencontrer des terres pauvres en potasse pour lesquelles l'emploi des engrais alcalins semble devoir être avantageux.

§ 2. — *Résultats obtenus à l'aide des engrais de potasse sur la culture du froment, des betteraves, de la pomme de terre et de la luzerne.*

Les cultures ont été installées sur trois sols complétement différents. L'un compose la pièce désignée à Grignon sous le nom de *défonce* : c'est un sol extrêmement calcaire; l'analyse ayant montré qu'il était très-pauvre en acide phosphorique, on a mélangé aux engrais de potasse, du *phospho-guano*. La seconde série d'expériences a été disposée sur un sol de très-bonne qualité, compris dans ce qu'on appelle à Grignon la *septième division*. Enfin, les cultures de luzerne étaient disposées sur le sol de la cinquième division. On a fait usage dans ces recherches de trois variétés d'engrais de potasse. L'un, venant des salines de MM. H. Merle et Ce, à Alais, répond assez exactement à la formule $S^2O^6 \left\{ \begin{matrix} KO \\ MgO \end{matrix} \right.$, 6HO; il coûte 14 francs les 100 kilogrammes; le transport jusqu'à Grignon étant de 3 francs, il revient à 17 francs. Le second engrais employé provient, comme le troisième, des usines de MM. Vorster et Grüneberg, à Cologne; il est désigné sous le nom d'*engrais de potasse*. Il renferme de 10 à 12 pour 100 de cette base : c'est un mélange très-complexe de sulfate de potasse, de ma-

gnésie, de chaux, de chlorure de sodium et même de matière argileuses. Il coûte à Cologne 8 fr. 50 les 100 kilogrammes, et revient à Grignon à 13 fr. 50. Nous avons enfin employé le *sulfate de potasse concentré*, renfermant 30 pour 100 de potasse environ, 14 pour 100 de soude, un peu de sel marin, de sulfate de chaux et de magnésie; il coûte 37 francs les 100 kilogrammes à Cologne, et 42 francs à Grignon.

On a donné à chaque parcelle de 5 ares des quantités des sels de potasse renfermant à peu près des poids de potasse égaux et doubles de ceux que prélève sur le sol une récolte moyenne ; un carré non amendé a toujours servi de terme de comparaison.

1. *Expériences sur le froment.* — On n'a fait sur le froment qu'une seule série d'essais, à la terre de la Septième division; le sol avait porté du blé l'année précédente; le *blé bleu* employé fut distribué au semoir, en lignes espacées de $0^m,25$, le 19 mars 1866 ; on employa une quantité de semence équivalant à 100 litres à l'hectare. La moisson eut lieu les 10 et 11 août, le battage à la machine le 13, le triage le 16. Les gerbes étaient un peu humides, il restait des grains dans les épis; les résultats toutefois sont comparables. On a obtenu les nombres résumés dans le tableau suivant :

Expériences sur l'emploi de divers engrais appliqués à la culture du froment. — Culture du blé de printemps. — Terre de la septième division.

(Tableau N° 4.)

Dans ce tableau et dans les suivants, tous les nombres sont rapportés à l'hectare.

Nature des engrais employés.	Prix des 100 kilogrammes.	Poids et prix des engrais. Poids.	Poids et prix des engrais. Prix avec transport.	Volume du grain récolté.	Poids de la paille récoltée.	Valeur du grain récolté (25 fr. l'hectolitre).	Valeur de la paille récoltée (70 fr. les 1000 kil.)	Gain, dépense d'engrais déduite.	Gain ou perte comparés au carré sans engrais.
	fr.	kil.	fr.	hectol.	kil.	fr.	fr.	fr.	fr.
Engrais Merle....	14.00	600	102	23.50	4560	587	320	810	+ 40
Engrais de potasse.	8.50	800	108	27.00	5180	675	362	929	+ 159
Sulfate de potasse.	37.00	200	84	22.00	4160	550	291	757	— 13
Rien.............	»	»	»	21.00	3500	525	245	770	»

On reconnaîtra à l'inspection du tableau précédent que, si les engrais alcalins ont toujours légèrement augmenté la récolte, l'engrais de potasse et le sulfate de potasse et de magnésie ont seuls donné un bénéfice.

2. *Culture des betteraves.* — Les betteraves appartenaient à la variété

Silésie, rose de Flandre; elles ont été semées les 20 et 21 avril, et récoltées à la *défonce* le 24 octobre, à la *septième division* les 6, 7, 8 et 9 novembre.

Expériences sur l'emploi de divers engrais appliqués à la culture des betteraves.

(TABLEAU No 5.)

	NATURE DES ENGRAIS EMPLOYÉS.	Prix des 100 kilogrammes.	Poids des engrais répandus.	Prix des engrais répandus avec le transport.	Quantités de betteraves récoltées.	Valeur des betteraves (18 fr. les 1000 kil.)	Gain, dépense d'engrais déduite.	Gain ou perte comparés au carré sans engrais.
	Première série d'expériences (terre de la défonce).							
		fr.	kil.	fr.	kil.	fr.	fr.	fr.
No 1.	Engrais Merle : ($SO^3KO, SO^3MgO, 6HO$)..	14.00	1300	281	40.400	727	446	— 256
	Phosphoguano...........	30.00	200					
No 2.	Engrais de potasse.......	8.50	2000	320	47.400	853	533	— 175
	Phosphoguano...........	30.00	200					
No 3.	Sulfate de potasse........	37.00	800	396	44.260	796	400	— 308
	Phosphoguano...........	30.00	200					
No 4.	Phosphoguano...........	30.00	200	60	42.700	768	708	»
	Deuxième série d'expériences (terre de la septième division).							
No 1.	Engrais Merle...........	14.00	1300	221	33.300	594	373	— 272
No 2.	Engrais de potasse (Vorster et Grüneberg)......	8.50	2000	260	36.600	658	378	— 277
No 3.	Sulfate de potasse (Vorster et Grüneberg)......	37.00	800	336	36.700	660	324	— 331
No 4.	Rien.....................	»	»	»	36.400	655	655	»

On voit que, si à la terre de la *défonce* l'engrais de potasse et le sulfate de potasse mélangés au phospho-guano ont donné une augmentation sur la récolte dépassant 4500 et 1500 kilogrammes de racines à l'hectare, l'engrais des salines du Midi n'a produit aucun effet; à la septième division les engrais de potasse n'ont produit aucune augmentation de récolte; dans tous les cas, leur emploi a été suivi d'une perte sensible.

3. *Culture des pommes de terre.* — Les pommes de terre, appartenant à la variété dite *chardon*, furent plantées par tubercules entiers, le 16 et le 17 avril; elles reçurent deux binages, l'un au commencement de juin, l'autre au milieu de juillet; elles ont été arrachées du 27 octobre au 5 novembre.

(*Tableau n° 6.*)

Expériences sur l'emploi de divers engrais appliqués à la culture des pommes de terre.

(Tableau N° 6.)

Nombre des engrais employés.	Prix des 100 kilogrammes.	Poids et prix des engrais employés. — Poids.	Poids et prix des engrais employés. — Prix avec transport.	Quantités de tubercules récoltés.	Valeur de la récolte (4 fr. l'hectolitre).	Gain, dépense d'engrais déduite.	Gain ou perte comparés au carré sans engrais de potasse.	Poids de l'hectolitre.
Première série d'expériences (terre de la défonce).								
	fr.	kil.	fr.	hect.	fr.	fr.	fr.	kil.
Phospho-guano.........	30.00	200	230.00	240	960	750.00	+160.00	63.3
Engrais Merle (sulfate de potasse et de magnésie).	14.00	1000						
Phospho-guano.........	30.00	200	262.50	233	932	700.50	+120.00	62.7
Engrais de potasse (Vorster et Grüneberg).....	8.50	1500						
Phosphoguano.........	30.00	200	312.00	187	748	466.00	—114.00	60.0
Sulfate de potasse.......	37.00	600						
Phosphoguano.........	30.00	200	60.00	160	640	580.00	»	57.5
Deuxième série d'expériences (terre de la septième division).								
Engrais Merle..........	14.00	1000	170.00	170	680	510.00	—170.00	63.5
Engrais de potasse......	8.50	1500	202.50	194	776	573.50	—106.50	60.0
Sulfate de potasse (Vorster et Grüneberg).....	37.00	600	252.00	152	628	376.00	—304.00	63.6
Rien.................	»	»	»	170	680	680.00	»	57.8

On reconnaîtra à l'inspection de ce tableau que l'*engrais de potasse* a, dans les deux séries d'expériences, augmenté la récolte; que, dans un cas seulement, lorsqu'ils ont été associés au phospho-guano, le sulfate de potasse et de magnésie des usines Merle et le sulfate de potasse de MM. Vorster et Grüneberg ont augmenté la récolte, mais qu'employés seuls ils ont eu un effet nul ou défavorable. L'engrais Merle, associé au phospho-guano, a sur le carré sans engrais un bénéfice de 160 francs; l'engrais de potasse associé au phospho-guano a encore donné un bénéfice de 120 francs; mais l'emploi du sulfate de potasse dans les deux cas, et celui de l'engrais Merle et de l'engrais de potasse dans un seul cas, a été onéreux.

Culture de la luzerne. — On traça à l'automne de 1865 plusieurs carrés de 5 ares dans une luzernière déjà âgée de plusieurs années et située dans la cinquième division, près du chemin de la Gare. Les expériences n[os] 1, 2, 3, 5, 7 et 8 furent disposées dès le mois de novembre 1865, tandis que les engrais ne furent distribués sur les expériences 4, 6, 9

et 10 qu'au mois d'août 1866. Cette terre était peu convenable pour les essais, puisqu'elle renfermait des quantités notables de potasse et d'acide sulfurique. Malheureusement, il n'existait pas d'autre luzernière sur le domaine au moment où les essais furent résolus.

La récolte de foin eut lieu du 7 au 13 juin, elle fut pesée après dessication, le regain fut fauché le 31 juillet, séché et pesé quelques jours après ; la dernière coupe, assez maigre, n'a pas été comptée.

Expériences sur l'emploi de divers engrais appliqués à la culture de la luzerne.

(Tableau No 7.)

Les nombres sont rapportés à l'hectare.

Numéros des expériences.	NATURE des engrais employés.	Prix des 100 kilogrammes.	Poids des engrais répandus.	Prix des engrais répandus avec le transport.	Poids de la récolte (foin et regain).	Prix de la récolte (80 fr. les 1000 kilogrammes).	Gain, dépense d'engrais déduite.	Gain ou perte comparés aux carrés sans engrais.	
								No 5.	No 10.
		fr.	kil.	fr.	kil.	fr.	fr.		
No 1	Fumier et plâtre.	1.40 2.00	38.000 500	542	10.300	824.00	282.00	—386.00	—302.00
No 2	Fumier seul.....	1.40	38.000	532	10.260	820.00	288.00	—380.00	—296.00
No 3	Plâtre..........	2.00	500	10	8.670	693.60	683.00	+ 15.60	+ 99.60
No 4	Engrais Merle..	14.00	1.000	170	8.270	661.60	491.70	—176.00	— 92.30
No 5	Rien...........	»	»	»	8.350	668.00	668.00	»	»
No 6	Engrais de potasse (Vorster et Grüneberg)....	8.50	1.500	202	7.960	636.80	434.00	—233.70	—149.70
No 7	Sulfate d'ammoniaque........	30.00	600	180	8.110	648.40	468.40	—199.60	—115.60
No 8	Sulfate de potasse..........	40.00	500	200	8.050	644.00	444.00	—224.00	—140.00
No 9	Sulfate de potasse (Vorster et Grüneberg)....	37.00	600	352	7.190	575.00	323.00	—336.00	—261.00
No 10	Rien...........	»	»	»	7.300	584.00	584.00	»	»

On reconnaîtra à l'inspection de ce tableau que si le fumier seul ou mêlé au plâtre a produit plus d'effet que les engrais de potasse et que le sulfate d'ammoniaque, l'excès de récolte obtenue a toujours été insuffisant pour payer l'engrais; à l'exception du plâtre, aucun engrais n'a été employé sur la luzerne avec avantage.

En résumé, on peut conclure des expériences établies à Grignon pendant l'année très-pluvieuse de 1866, que les engrais de potasse, distribués sur des terres très-diversement riches en alcalis, n'ont habituellement fourni qu'un excédant de récolte insuffisant pour payer la dépense qu'ils ont occasionnée.

Si on veut les classer d'après leur degré de réussite, on trouve que

l'engrais de potasse se place au premier rang dans la culture du froment; dans celle des betteraves et enfin dans celle des pommes de terre, il est supérieur, encore une fois, à l'engrais Merle et d'une façon très-sensible, tandis que dans l'expérience sur la terre de la défonce, il ne lui est que très-médiocrement inférieur. Cet engrais est donc celui qu'il faudrait recommander davantage, puisque non-seulement il réussit bien, mais que de plus il est vendu à un prix très-modéré. Le sulfate de potasse n'a fourni en général que de très-faibles excédants de récolte, quelquefois même son emploi a été suivi d'une diminution dans le poids des végétaux recueillis; l'engrais Merle, décidément nuisible sur les betteraves, a produit un effet sensible sur l'une des cultures de pommes de terre et a été aussi avantageux à la culture du froment; enfin, aucun des engrais de potasse n'a eu d'effet avantageux sur la culture de la luzerne; mais si l'on se rappelle combien est grande la quantité de potasse contenue dans la terre de la cinquième division, on ne peut s'étonner d'un semblable résultat.

Nous avons dit plus haut que les engrais de potasse avaient été répandus en quantités telles que chaque carré avait reçu une proportion de potasse à peu près égale; or, les récoltes obtenues ayant présenté des poids très-différents, il faut en conclure que les substances variées qui étaient mélangées à la potasse dans les engrais employés ont eu une influence décisive sur le résultat.

L'engrais de potasse qui a le mieux réussi est le plus complexe des trois variétés d'engrais employées; il est aussi le plus riche en sel marin; de telle sorte qu'on pourrait en conclure que le chlorure de sodium associé à du sulfate de potasse, ou, en d'autres termes, le chlorure de potassium, car ce dernier doit prendre naissance pendant la dissolution de l'engrais de potasse s'il n'y existe pas tout formé, aurait sur la végétation un effet plus favorable que le sulfate de potasse et de magnésie, ou le sulfate de potasse pur.

Enfin, il est remarquable que souvent les engrais de potasse n'aient produit aucun effet utile dans la terre de la septième division, qui cependant était très-pauvre en alcalis; les betteraves et les pommes de terre ne semblent avoir profité que très-médiocrement de l'abondance d'alcalis qui a été fournie à cette terre; au contraire, quand les sels de potasse ont été associés au phospho-guano, ils ont en général déterminé une augmentation de produit; et cependant on remarquera que l'expérience n° 1 de la terre de la défonce n'a donné que 40,000 kilos de betteraves à l'hectare, tandis que l'expérience n° 4, dans laquelle le sol n'avait reçu que du phospho-guano, en a fourni

42,700; les sels de potasse ont donc eu une action nuisible sur les betteraves du carré n° 1, tandis que sur le carré n° 2, ils ont fourni un excédant de récolte de 5,000 kilos sur le carré n° 4, et de 7,000 kilos sur le carré n° 1; ainsi les deux cultures n° 1 et n° 2, qui étaient établies dans le même sol, ont accusé une différence de 7,000 kilos à l'hectare, bien qu'elles aient reçu des quantités égales de phosphate, d'azote et de potasse : d'après cela, il semble difficile d'affirmer que la potasse, la chaux, l'acide phosphorique et l'azote soient les seuls éléments utiles à la végétation, et il faut reconnaître que les autres éléments minéraux existant dans l'engrais de potasse, absents dans l'engrais des salines de M. Merle, ont eu une action prépondérante.

II

COMPOSITION DES VÉGÉTAUX DÉVELOPPÉS SOUS L'INFLUENCE DES SELS DE POTASSE.

Nous avons indiqué dans le chapitre précédent que nos recherches avaient non-seulement pour but de constater l'influence des sels de potasse sur l'abondance des récoltes, mais aussi de reconnaître s'ils déterminaient une modification quelconque dans la proportion des principes immédiats contenus dans les végétaux cultivés.

On a donc analysé un échantillon moyen des végétaux cultivés à Grignon, ainsi que des cendres qu'on en extrait; nous donnerons ces tableaux d'analyse, d'où nous pourrons tirer, comme on le verra plus loin, quelques conclusions instructives.

Composition des grains de froment. — Les grains de froment provenant des quatre carrés cultivés sur la terre de la défonce, ont donné les résultats insérés au tableau n° 8, et leurs cendres, les nombres du tableau n° 9.

Composition du blé cultivé sous l'influence de divers engrais.
100 *de grains séchés renferment :*

(TABLEAU N° 8.)

Numéros des expériences.	NATURE DES ENGRAIS EMPLOYÉS.	Eau.	Matières azotées.	Matières grasses.	Amidon et dextrine.	Cellulose.	Cendres.
N° 1	Engrais Merle...........	17.425	11.025	1.250	66.280	1.920	2.100
N° 2	Engrais de potasse......	13.875	9.450	1.125	70.451	3.120	1.979
N° 3	Sulfate de potasse........	16.675	11.260	1.500	65.250	3.320	1.995
N° 4	Rien..................	16.175	7.875	1.225	68.864	2.920	1.941

Composition des cendres des grains de froment cultivé sous l'influence de divers engrais.

100 *de cendres des grains de blé renferment :*

(Tableau N° 9.)

Numéros des expériences.	Nature des engrais employés.	Acide phosphorique.	Silice.	Acide sulfurique.	Potasse.	Soude.	Chaux.	Magnésie.	Oxyde de fer.	Pertes.
N° 1	Engrais Merle.........	39.80	9.88	1.21	19.50	14.32	3.39	9.73	2.27	+0.10
N° 2	Engrais de potasse (Vorster et Grüneberg)....	40.76	9.30	1.03	20.34	8.64	5.03	10.93	4.33	+0.36
N° 3	Sulfate de potasse (Vorster et Grüneberg)....	42.52	6.00	1.27	20.46	10.18	4.72	11.08	1.30	−2.47
N° 4	Rien..................	44.24	4.90	0.24	20.78	10.43	4.30	10.99	1.28	−2.89

On ne voit pas, en parcourant le tableau n° 8, que les sels de potasse aient augmenté la proportion d'amidon et de dextrine contenue dans les grains; l'augmentation serait au contraire plutôt sensible sur les matières azotées; et quand on consulte le tableau indiquant la composition des cendres, on remarque que les grains provenant des carrés amendés avec les alcalis présentent sensiblement plus d'acide sulfurique que les autres carrés, mais que la proportion des autres matières est à peu près semblable.

Si on se reporte au tableau n° 4, on remarquera cependant que les engrais de potasse ont eu une action sensible, mais cette action s'est seulement portée sur la quantité de grains récoltée, chacun de ces grains conservant, au reste, sensiblement la même composition ; ainsi les cendres de chacun des grains renferment à peu près 1/50 de potasse, mais sous l'influence de l'engrais de potasse il y a eu 9 kilos de potasse enlevés à l'hectare dans le carré n° 2, tandis que, dans le carré n° 4, il y a eu seulement 6 kilos 8 de cette base qui ont été absorbés.

Il est remarquable que les cendres des grains de froment n'accusent pas trace de chlorures, tandis que tous les engrais de potasse en renfermaient d'une façon sensible.

Composition des betteraves. — Différentes circonstances ont empêché qu'on ne fît une analyse complète des betteraves et de leurs cendres; cependant on a dosé, dans chacun des huit lots récoltés, le sucre et les alcalis : les nombres obtenus sont résumés dans le tableau n° 10.

Influence des engrais de potasse sur la production du sucre.

(Tableau N° 10.)

NATURE DES ENGRAIS EMPLOYÉS.	Quantités d'engrais employés à l'hectare.	Potasse donnée à l'hectare.	Cendres dans 100 de betteraves.	Potasse dans 100 de cendres.	Soude dans 100 de cendres.	Sucre dans 100 de jus.	Sucre produit à l'hectare.	Augmentation du sucre produit à l'hectare par les engrais de potasse.
Première série d'expériences (terre de la défonce).								
	kil.	kil.					kil.	kil.
Sulfate de potasse et de magnésie (engr. Merle)	1300	208	0.87	23.01	22.52	10.1	4080	— 617
Phospho-guano	200							
Engrais de potasse (Vorster et Grüneberg)	2000	220	0.84	23.7	26.3	9.1	4313	— 384
Phospho-guano	200							
Sulfate de potasse (Vorster et Grüneberg)	800	240	0.80	21.65	26.16	10.0	4426*	— 271
Phospho-guano	200							
Phospho-guano	200	»	0.68	31.44	20.60	11.0	4697	»
Deuxième série d'expériences (terre de la septième division).								
Sulfate de potasse et de magnésie (engr. Merle)	1300	208	0.65	32.6	15.3	10.6	3498	— 433
Engrais de potasse (Vorster et Grüneberg)	2000	220	0.83	28.8	23.5	11.1	4062	+ 131
Sulfate de potasse (Vorster et Grüneberg)	800	240	0.70	31.0	22.2	10.8	3883	— 44
Rien	»	»	0.67	21.49	27.60	10.8	3931	»

Le dosage du sucre a été fait au moyen de la liqueur de Fehling par deux observateurs différents; les nombres n'ont été admis qu'autant qu'on s'est trouvé d'accord.

On reconnaîtra, à l'inspection des nombres contenus dans le tableau n° 10, que les engrais de potasse n'ont été en aucune façon favorables à la secrétion du sucre. Ainsi, à la terre de la défonce, les betteraves les plus sucrées sont précisément celles qui n'ont reçu aucun engrais de potasse. On remarquera en même temps que ces betteraves renfermaient moins de cendres, circonstance, on le sait, favorable à l'extraction du sucre, mais qu'en même temps 100 de leurs cendres renferment plus de potasse que 100 des cendres des betteraves qui ont reçu les engrais alcalins; on ne voit pas, cependant, que la production du sucre soit liée d'une façon quelconque avec la richesse des cendres en potasse, car, à la septième division, les betteraves du carré n° 1 renferment 32 de potasse p. $^0/_0$ de cendres et seulement 10,6 de sucre, tandis que les betteraves du carré n° 2, qui contiennent 11,1 de sucre, ne donnent que 28,8 de potasse.

Les résultats obtenus à Grignon sont donc en désaccord complet avec ceux qui ont été signalés par les chimistes allemands, et nous ferons remarquer que M. Correnwinder, qui a publié récemment les résultats de ses recherches sur l'influence des engrais alcalins, a reconnu comme nous qu'ils n'avaient aucun effet avantageux sur la production du sucre (1). *(La fin au prochain fascicule.)*

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Recherches électrolytiques, par M. A. BRESTER (2).

L'auteur n'admet pas l'existence de propriétés spéciales pour l'hydrogène préparé par l'électrolyse; cet hydrogène agit comme l'hydrogène, préparé à la manière ordinaire, sur l'azotate et sur le sulfate d'argent; le premier de ces sels est réduit, le second ne l'est pas. L'hydrogène obtenu par l'électrolyse de l'acide sulfurique fumant, produit bien, comme l'a observé M. Osann, un précipité noir dans le sulfate d'argent, mais ce précipité est du sulfure et non de l'argent métallique réduit. Le platine, qui a servi d'électrode négative pour l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu, plongé immédiatement dans une solution de sulfate d'argent, n'y produit pas de réduction, le plus souvent.

Lorsque, dans l'électrolyse de l'acide azotique, il ne se dégage pas de gaz sur l'électrode négative, c'est qu'il y a réduction et formation d'ammoniaque; lorsque, au lieu du platine ou du charbon, on emploie, dans les mêmes circonstances, du fer passif comme pôle négatif, il s'y fait un dégagement de gaz.

Si, dans l'électrolyse de l'acide azotique, on emploie une électrode positive en platine et une électrode négative en argent, et si l'on met un instant ces électrodes en contact, celle en platine se recouvre d'une tache brune à l'endroit où il y avait eu contact; le même fait a lieu

(1) *Recherches chimiques sur la betterave.* Archives du Comice agricole de l'arrondissement de Lille (1867).—Voy. aussi *Comptes rendus*, t. LX, p. 154 (1855).

(2) *Archives néerlandaises*, t. I, p. 296. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 680.

lors de l'électrolyse de l'acide sulfurique concentré, mais non dans l'électrolyse de l'acide azotique concentré. C'est sur cette tache que les bulles de gaz recommencent à se dégager.

Dans l'électrolyse de l'acide azotique fumant, tout l'acide hypoazotique qu'il renferme s'oxyde au pôle positif à l'état d'acide azotique, tandis que l'acide azotique lui-même est réduit à l'état d'ammoniaque au pôle négatif.

Lorsqu'on électrolyse de la potasse en fusion, à l'aide d'une batterie de 6 forts couples de Bunsen, on voit se produire une lumière au pôle négatif, lumière due, sans doute, à l'oxydation du potassium mis en liberté; si le pôle positif est formé de platine, d'argent ou de cuivre, le métal se dissout pour se séparer de nouveau à l'autre pôle. Il se produit en outre beaucoup de phénomènes secondaires.

Dans l'électrolyse du sulfate de sodium fondu, il se sépare du sodium qui se combine au platine du pôle négatif. La même chose a lieu pour le chlorate de potassium fondu; dans ce cas, il se dégage du chlore et de l'oxygène ozoné, au pôle positif.

Lorsqu'on électrolyse l'acide formique concentré, par une batterie de 6 couples, en employant comme électrodes des *lames* de platine, il se dégage au pôle positif un mélange de 2 vol. d'acide carbonique et de 1 vol. d'oxygène; lorsque, au contraire, on emploie des *fils* de platine, il se forme 4 vol. d'acide carbonique pour 1 vol. d'oxygène.

Plus les acides gras sont riches en carbone, moins ils sont bons conducteurs. L'acide acétique étendu donne de l'oxygène pur au pôle positif; l'acide concentré, ainsi que ses homologues supérieurs, sont très-mauvais conducteurs. L'acide palmitique fondu ne laisse pas du tout passer le courant d'une batterie de 8 couples. Il en est de même de l'acide benzoïque fondu; la solution aqueuse froide de ce dernier donne à l'électrolyse les gaz de l'eau, et l'électrode négative, si elle est en platine, se recouvre quelquefois d'une pellicule noire qui disparaît à la lumière. Une solution aqueuse saturée d'acide cinnamique donne au pôle positif de l'oxygène et de l'acide carbonique dont le volume total est triple de celui du gaz dégagé au pôle négatif.

L'acide lactique étendu donne au pôle positif 1 vol. CO^2 et 4 vol. O, et au pôle négatif un mélange gazeux dont le volume est sept fois plus considérable. La solution d'acide oxalique fournit 2 vol. CO^2 et 1 vol. O au pôle positif, et une quantité double de gaz au pôle négatif. L'acide tartrique, en solution concentrée, donne O et H^2. Le pôle négatif en platine se recouvre d'une pellicule noire qui disparaît à la lumière et que l'auteur considère comme un hydrure du platine.

Dans l'électrolyse des sels formés par les acides précédents, les produits qui se forment sont, en général, différents. Ainsi, le valérate de potasse donne au pôle positif un mélange de gaz renfermant $52^{\text{vol.}}$,91 de CO^2, 37,37 de butylène, et 1,71 d'O. Le cinnamate de potasse donne KHO, et $O + H$; en même temps l'oxygène oxyde une portion d'acide cinnamique mise en liberté, et le transforme en hydrure de benzoïle. Dans l'électrolyse du malate de potasse en dissolution concentrée, il se produit des gaz, parmi lesquels un hydrocarbure; il se sépare de l'acide malique et un acide volatil, au pôle positif, et la solution se colore en jaune et même en rouge-brun lorsque l'action du courant est prolongée pendant huit jours.

L'eau sucrée, à 1,13 de densité, conduit environ 39 fois moins bien l'électricité que l'acide sulfurique à 1,24 de densité. Plus le courant est fort, plus le rapport des volumes gazeux dégagés aux pôles négatif et positif se rapproche du rapport de 2 : 1. Si l'on emploie des électrodes en platine, la solution devient acide et est douée de propriétés réductrices; elle précipite l'acétate neutre de plomb. Distillée, elle donne un produit qui est très-réducteur, mais qui ne renferme ni acide acétique, ni acide formique, et qui ne précipite pas l'acétate de plomb. Si l'électrolyse dure longtemps, ce produit disparaît. Si l'on emploie d'autres métaux que le platine, comme électrodes, celles-ci s'entourent d'une matière floconneuse, variant de nature suivant les métaux, et fournissant de l'hydrate métallique.

Les solutions aqueuses d'amidon, de dextrine et de gomme, soumises à l'électrolyse, donnent, lorsqu'on emploie du fer comme électrode positive, des flocons verts qui sont un sel ferreux et qui bientôt deviennent rouges; tant qu'ils sont verts, la liqueur ne réduit pas une solution ammoniacale de cuivre, mais la réduction a lieu lorsque ces flocons sont devenus rouges. L'amidon soumis à l'électrolyse pendant cinq jours, avec des électrodes en platine et un courant de six éléments, reste neutre et ne se transforme pas en sucre.

Le collodion conduit très-mal le courant; l'électrode positive se recouvre d'une matière gélatineuse transparente, brûlant comme le fulmicoton, après avoir été desséchée.

CHIMIE MINÉRALE.

Action de l'oxygène sur les hydrocarbures liquides et les huiles; présence de l'antozone dans les résines, par M. SCHOENBEIN (1).

La propriété que possède, d'après M. Schœnbein, l'essence de térébenthine, de pouvoir absorber l'oxygène pour le transporter sur d'autres corps, n'est pas particulière à cette essence; elle appartient non-seulement à toutes les essences et aux hydrocarbures, mais aussi aux huiles grasses, comme le montrent les expériences récentes de l'auteur; l'oxygène ainsi combiné est, suivant lui, à l'état d'ozone; il ne bleuit pas immédiatement la teinture de gayac, mais cette réaction se produit sous l'influence de certains corps prédisposants, notamment les globules du sang. L'oxygène ainsi absorbé n'est pas uniquement à l'état d'antozone; cette absorption est évidemment accompagnée d'une oxydation directe due à la production de l'ozone, comme le montre la résinification des essences et l'épaississement des huiles, ainsi que leur acidité. Dans cette fixation d'antozone par les huiles grasses, il est rare, si elle a lieu en présence de l'eau, qu'une partie de l'antozone se porte sur cette eau pour former du peroxyde d'hydrogène; l'huile de foie de morue et l'huile de croton présentent pourtant ce fait. La colophane et le camphre, en solution alcoolique, agités avec de l'air à la lumière, absorbent également de l'antozone.

Les résines sont évidemment des produits d'oxydation des huiles essentielles, et il a dû y avoir, pendant leur formation, absorption de l'antozone; aussi l'auteur a-t-il pu constater sa présence dans l'essence de térébenthine résinifiée, dans la résine de pin, et même dans quelques résines fossiles, comme le succin.

Production du protoxyde d'azote par l'action de l'acide sulfureux sur les acides azoteux et azotique, par M. R. WEBER (2).

On admet généralement que l'acide azotique, après avoir servi à la fabrication de l'acide sulfurique, passe dans les chambres de condensation à l'état de vapeurs nitreuses; l'expérience de l'auteur tendrait à montrer qu'il se dégage en même temps du protoxyde d'azote. Le bioxyde d'azote, mêlé avec la moitié de son volume

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIX, p. 11 (1866), n° 17.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. C, p. 37 (1867), n° 1.

d'acide sulfureux et un peu d'eau, ne produit que fort peu de protoxyde d'azote. Il paraît, au contraire, s'en former notablement lorsqu'à une solution brune de bioxyde d'azote dans le sulfate ferreux, on ajoute une grande quantité d'eau chargée d'acide sulfureux; il y a décoloration. Il se forme plus facilement du protoxyde d'azote par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide azoteux que par l'action du premier acide sur le bioxyde d'azote. L'auteur a fait réagir de l'acide sulfureux sur l'azotite de potasse pur, et la quantité d'acide sulfurique formée a été exactement le double de celle indiquée par l'équation :

$$AzO^6 + SO^2 = AzO^4 + SO^3;$$

c'est qu'il se forme, dans ce cas, du protoxyde d'azote que l'on peut recueillir. Ce gaz ne se forme en quantité considérable que lorsqu'il y a beaucoup d'eau en présence et un excès d'acide sulfureux. L'acide azotique, qui est beaucoup plus difficilement réduit par SO^2 que l'acide azoteux, donne aussi du protoxyde d'azote lorsqu'il est très-étendu. Cette production de protoxyde d'azote est évidemment une cause de perte des produits azotés dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Sur l'acide phosphoreux et ses sels, par **M. RAMMELSBERG** (1).

Les travaux de M. Wurtz et de H. Rose sur les phosphites ont laissé quelques points douteux; l'auteur a cherché à établir la constitution de ces sels hydratés et a étudié l'action qu'exerce sur eux la chaleur.

Suivant l'auteur, les sels de baryte, de strontiane et de chaux, séchés entre 200 et 300°, renferment :

$$H^4\overset{''}{Ba}{}^2Ph^2\Theta^7,\ H^4\overset{''}{St}{}^2Ph^2\Theta^7 \text{ et } H^4\overset{''}{Ca}{}^2Ph^2\Theta^7 \ (2);$$

chauffés plus fortement, ces sels ne perdent pas d'eau. Le phosphite de cadmium desséché à l'air renferme :

$$2H\text{Cd}Ph\Theta^3 + 3aq;$$

le phosphite de cobalt,

$$H\overset{''}{Co}Ph\Theta^3 + 2aq,$$

et le phosphite ferrique,

$$H^3(Fe^2)^{vi}Ph^3\Theta^9 + 9aq;$$

ces sels ont toujours, quel que fût leur mode de production, donné les mêmes résultats analytiques. Il n'en a pas été de même des phosphites de zinc, de nickel et de magnésie, dont l'auteur poursuit l'étude.

(1) *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin* (1866), p. 637. — *Zeitschrift für Chemie,* nouv. sér., t. III, p. 170.

(2) $Ca = 40$; $St = 88$; $\Theta = 16$; $H = 1$, etc.

La calcination des phosphites de baryum, de strontium et de calcium les transforme en pyrophosphates avec dégagement d'hydrogène, comme l'a déjà fait voir H. Rose. Les phosphites de plomb, de manganèse, de cobalt, de cadmium et de zinc se dédoublent suivant l'équation :

$$7\,\mathrm{H\overset{''}{R}Ph\Theta^3} = 3\,\mathrm{\overset{''}{R}{}^2Ph^2\Theta^7} + \mathrm{RPh} + \mathrm{H^7},$$

tandis que les phosphites hydratés donnent, d'après H. Rose, un mélange d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré, avec un résidu de phosphate basique. Si dans les phosphites anhydres, c'est-à-dire qui ne perdent pas d'eau sans se décomposer, on remplace le métal par l'hydrogène, on obtient deux ou probablement plusieurs acides phosphoreux :

$$\begin{array}{rl} \text{I.} & \mathrm{H^3Ph\Theta^3} \\ \text{II.} & \mathrm{H^8Ph^2\Theta^7} = \mathrm{2H^3Ph\Theta^3} + \mathrm{H^2\Theta} \\ \text{III.} & \mathrm{H^5Ph\Theta^4} = \mathrm{H^3Ph\Theta^3} + \mathrm{H^2\Theta} \end{array}$$

acides qui présentent les mêmes relations que les acides métaphosphorique, pyrophosphorique et phosphorique ordinaire :

$$\text{I.}\quad \left.\begin{array}{r}\mathrm{H^2}\\ \mathrm{HPh\Theta}\end{array}\right\}\mathrm{\Theta^2} \quad \text{et} \quad \left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\ \mathrm{Ph\Theta}\end{array}\right\}\mathrm{\Theta^2}$$

Acide métaphosphorique.

$$\text{II.}\quad \left.\begin{array}{r}\mathrm{H^6}\\ \mathrm{2HPh\Theta}\end{array}\right\}\mathrm{\Theta^5} \quad \text{et} \quad \left.\begin{array}{r}\mathrm{H^4}\\ \mathrm{2Ph\Theta}\end{array}\right\}\mathrm{\Theta^5}$$

Acide pyrophosphorique.

$$\text{III.}\quad \left.\begin{array}{r}\mathrm{H^4}\\ \mathrm{HPh\Theta}\end{array}\right\}\mathrm{\Theta^3} \quad \text{et} \quad \left.\begin{array}{r}\mathrm{H^3}\\ \mathrm{Ph\Theta}\end{array}\right\}\mathrm{\Theta^3}$$

Acide phosphorique.

Mais, tandis que le radical $(\mathrm{Ph\Theta})$ de l'acide phosphorique est triatomique, celui de l'acide phosphoreux, par la fixation de H, est devenu $(\mathrm{HPh\Theta})''$ biatomique, comme celui de l'acide hypophosphoreux $\mathrm{H^2Ph\Theta}$ est monoatomique.

Les sels acides sont :

$$\text{I.}\quad \left.\begin{array}{r}\mathrm{K^2}\\ \mathrm{HPh\Theta}\end{array}\right\}\mathrm{\Theta^2} \qquad \left.\begin{array}{r}\mathrm{Mn}\\ \mathrm{HPh\Theta}\end{array}\right\}\mathrm{\Theta^2} \qquad \left.\begin{array}{r}\mathrm{Zn}\\ \mathrm{HPh\Theta}\end{array}\right\}\mathrm{\Theta^2}$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{array}{r}\mathrm{H^2}\\ \mathrm{Ba^2}\\ \mathrm{2HPh\Theta}\end{array}\right\}\mathrm{\Theta^5} \qquad \left.\begin{array}{r}\mathrm{H^2}\\ \mathrm{Zn^2}\\ \mathrm{2HPh\Theta}\end{array}\right\}\mathrm{\Theta^5}$$

$$\text{III.}\quad \left.\begin{array}{r}\mathrm{H^2}\\ \mathrm{Mg}\\ \mathrm{HPh\Theta}\end{array}\right\}\mathrm{\Theta^3}.$$

Les sels II et III, qui contiennent de l'hydrogène en dehors du radical, sont des sels acides. Les sels I sont neutres.

Le phosphite d'éthyle, dans lequel se trouvent les 3 atomes d'hydrogène de l'acide phosphoreux ordinaire (métaphosphoreux), peut être considéré comme l'éthyle-phosphite d'éthyle :

$$\left.\begin{matrix}2(C^2H^5)\\ C(^2H^5)PhO\end{matrix}\right\}O^2. \quad (1)$$

Action du brome et de l'iode sur l'acide phosphoreux, par M. GUSTAVSON (2).

Lorsqu'une molécule de brome (Br^2) agit sur une molécule d'acide phosphoreux, dans un tube scellé chauffé à 100°, cet acide se transforme en acide métaphosphorique, suivant l'équation :

$$H^3PhO^3 + Br^2 = 2HBr + HPhO^3.$$

Lorsque ce sont 3 molécules de brome qui agissent sur 4 molécules d'acide phosphoreux, la décomposition se fait autrement et il se forme, indépendamment de l'acide bromhydrique, de l'acide phosphorique ordinaire et du bromure de phosphore :

$$4H^3PhO^3 + 3Br^2 = 3H^3PhO^4 + 3HBr + PhBr^3.$$

L'action de l'iode sur l'acide phosphorique est moins nette ; on n'y distingue pas nettement la formation de l'acide métaphosphorique et de l'iodure de phosphore. Si l'on fait réagir 1 molécule d'iode sur 2 molécules d'acide phosphoreux, il reste de l'iode libre, même après plusieurs heures de chauffe à 100° ; si l'on n'emploie que la moitié de l'iode, on obtient des cristaux d'iodure de *phosphonium* (iodhydrate d'hydrogène phosphoré), PhH^4I, des cristaux rouges d'iodure de phosphore, PhI^2, de l'acide iodhydrique et de l'acide phosphorique :

$$8PhH^3O^3 + 5I = 6H^3PhO^4 + 2HI + PhH^4I + PhI^2.$$

(1) L'auteur paraît ignorer les travaux de M. Menschoutkine, car il considère l'éthylphosphite d'éthyle comme la seule combinaison où tout l'hydrogène de l'acide phosphoreux est remplacé. Or M. Menschoutkine a obtenu une série de phosphites dans lesquels l'hydrogène du radical HPhO est remplacé par un radical d'alcool ou même par un radical d'acide. Ed. W.

(2) *Bulletin de l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg*, t. XI, p. 299 (1866). — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 383.

Sur l'hydrate de sodium cristallisé, par M. Em. SCHŒNE (1)

L'hydrate de potassium cristallisé renferme, suivant M. Walter,

$$K^2O,5H^2O \text{ ou } K^2H^2O^2 + 4H^2O \text{ (2)}.$$

L'hydrate de sodium cristallisé, qui, suivant quelques traités de chimie (Gmelin, 5e édition, t. II, p. 70), ne se dépose qu'à une très-basse température, peut déjà se former à 40° dans une solution saturée à l'ébullition ; il se dépose alors en petits cristaux agrégés, mais une solution plus étendue le donne, par un refroidissement lent, en cristaux plus volumineux qui paraissent être des octaèdres rhomboïdaux ; ils sont très-déliquescents, mais ne fondent que vers 80°, lorsqu'on les a desséchés convenablement sur une plaque poreuse. Ces cristaux renferment, comme l'hydrate de potassium,

$$Na^2O + 5H^2O \text{ ou } Na^2H^2O^2 + 4H^2O ;$$

ils fondent à 100° en un liquide limpide, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline ; ils paraissent perdre 3 molécules d'eau dans le vide ou à la température de 275°.

Sur la capacité de saturation de l'acide hyperiodique, par M. LAUTSCH (3).

Le travail de l'auteur confirme en grande partie les recherches antérieures de MM. Magnus et Ammermuller, Langlois, Benngiessen ; aussi nous bornons-nous à relever les faits qui nous paraissent nouveaux.

Sels de soude. — On en connaît deux :

$$2NaO,IO^7,3HO \quad \text{et} \quad NaO,IO^7,4HO.$$

Le premier, qui sert de point de départ à la préparation des hyperiodates, s'obtient par l'action du chlore sur un mélange de soude et d'iodate de soude ; le second, par une addition d'acide hyperiodique libre au sel précédent.

Sel de potasse. — L'auteur ne décrit que le sel déjà connu, KO,IO^7, qu'on obtient comme le premier sel de soude, et qui présente cette particularité qu'il ne renferme pas d'eau de constitution comme la plupart des autres hyperiodates. Le sel ammoniacal $AzH^4O,IO^7,4HO$ a été décrit par M. Langlois.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 383.

(2) Pourquoi pas $KHO + 2H^2O$ et $NaHO + 2H^2O$? (*Rédact.*).

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. C, p. 65 (1867), n° 2.

Sels d'argent. — MM. Magnus et Ammermuller en on décrit trois, qui sont :

$$2AgO,IO^7,3HO, \quad 2AgO,IO^7,HO \quad \text{et} \quad AgO,IO^7.$$

Le premier s'obtient en traitant par l'azotate d'argent le sel de soude correspondant, dissous dans une très-petite quantité d'acide azotique. Il est soluble dans un excès d'acide azotique et dans l'ammoniaque; il cristallise en rhomboèdres jaunes. Séché à 100°, il donne une poudre noire qui devient rouge quand on la broie; il a perdu 2HO; ce même sel rouge s'obtient aussi au premier moment de la précipitation de l'azotate d'argent par le sel de soude, mais il se transforme rapidement en sel jaune.

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la solution azotique du sel jaune, on obtient un précipité brun, soluble dans un excès d'ammoniaque ou d'acide; lorsqu'on neutralise exactement et qu'on fait bouillir le précipité, il devient beaucoup plus foncé et cristallin; c'est le sel $4AgO,IO^7$.

Si l'on arrose directement l'hyperiodate disodique avec de l'azotate d'argent, il se forme un sel brun qui devient presque noir par l'ébullition et qui renferme $5AgO,2IO^7$; il est anhydre comme le précédent. Dans sa préparation, il y a de l'acide azotique mis en liberté; en effet :

$$2(2NaO,IO^7),3HO + 5(AgO,AzO^5) = 5AgO,2IO^7 + 4(NaO,AzO^5) + 5HO + AzO^5,HO.$$

Sels de baryte. — M. Rammelsberg en a décrit deux :

$$5BaO,IO^7 \quad \text{et} \quad 5BaO,2IO^7,5HO;$$

M. Langlois en a obtenu un troisième, $2BaO,IO^7,3HO$. Les hyperiodates de chaux et de strontiane correspondent à ceux de baryte.

Le sel de plomb $3PbO,IO^7,2HO$ s'obtient comme le sel diargentique; il est blanc et cristallin, mais jaunit rapidement.

Le sel de cuivre obtenu en traitant l'hyperiodate de soude sec par une solution de sulfate de cuivre, forme une poudre cristalline verte qui renferme $4CuO,HO,IO^7$, comme le sel obtenu directement par M. Langlois.

L'hyperiodate mercureux, $5(Hg^2O),IO^7$ s'obtient en ajoutant de l'azotate mercureux à de l'hyperiodate disodique, dissous dans quelques gouttes d'acide azotique; c'est un précipité jaune devenant rougeâtre à 100°. Traité directement par l'ammoniaque, il noircit, ce qui indique la présence d'oxidule de mercure. L'acide azotique le transforme en sel mercurique. Il se dissout dans HCl avec formation de chlorure d'iode.

L'hyperiodate mercurique $5HgO,IO^7$ s'obtient de même; il est rouge, soluble dans HCl, peu soluble dans l'acide azotique; l'ammoniaque ne le modifie pas.

Hyperiodate de cobalt. — Ce sel, qui s'obtient comme le sel de cuivre, forme une poudre d'un jaune verdâtre foncé, qui se dissout à chaud dans HCl en dégageant du chlore. Chauffé, il devient de plus en plus foncé, en perdant de l'eau et de l'oxygène; par une plus forte calcination, il perd de l'iode et laisse un résidu noir de Co^3O^4. Ce sel renferme

$$2(IO^7),7CoO + 18HO.$$

Le *sel de nickel* est une poudre noire qui a probablement la même composition que le sel de cobalt.

Basicité de l'acide hyperiodique. — Il est difficile, d'après la composition de ces différents sels, de déterminer la basicité de l'acide hyperiodique; mais la constitution des sels hydratés et de quelques sels anhydres, tels que ceux de mercure, en fait un acide pentabasique :

$$IO^7,5HO = \left.\begin{matrix}IO^2\\H^5\end{matrix}\right\}O^{10},$$

et c'est comme tel que fonctionne en général cet acide. Tel était du reste déjà le résultat des recherches de M. Langlois.

Sur la capacité de saturation de l'acide hyperiodique,
par M. W. FERNLUNDS (1).

L'auteur s'est occupé de la même question, en partant de la composition des sels d'argent. Le sel de soude, en solution azotique, donne avec l'azotate d'argent un précipité d'un jaune verdâtre qu'on a dissous dans l'acide azotique étendu et chaud; par le refroidissement, il se dépose des cristaux rhomboédriques d'un jaune paille, ou, par l'évaporation à chaud, des prismes hexagonaux d'un jaune orangé. Ces cristaux ne sont pas anhydres, comme le pensaient MM. Magnus et Ammermüller; ils renferment $AgO,2HO,IO^7$. L'eau décompose ce sel en acide libre et en sel plus basique $2AgO,HO,IO^7$. Quant aux cristaux jaunes, ils renferment, suivant l'auteur, $AgO,2HO,IO^7 + 3HO$. Ce dernier sel, traité par l'eau chaude, se transforme en un sel rouge-brun foncé contenant 2 atomes d'eau de moins; par une ébullition prolongée, il se sépare de l'acide libre et un sel d'un brun noir qui renferme $3AgO,IO^7$. En définitive, l'auteur considère l'acide hyperiodique comme tribasique.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. C, p. 99 (1867), nº 2.

Sur un isomère du sulfocyanogène, par **M. Em. REYNOLDS** (1).

L'auteur, en rappelant ce fait : que le sulfocyanogène proprement dit n'a jamais été isolé, passe en revue les différentes théories émises sur la constitution des sulfocyanures. C'est ainsi, par exemple, que le sulfocyanure ammonique peut être considéré :

1° Comme du bisulfure de cyanogène + de l'ammonium :

$$C^2AzS^2 + AzH^4.$$

2° Comme du monosulfure de cyanogène + du sulfure d'ammonium :

$$C^2AzS + AzH^4S.$$

3° Comme de la sulfocarbamide ou urée sulfurée :

$$C^2S^2Az^2H^4.$$

Lorsqu'on soumet le sulfocyanure ammonique à la distillation sèche, il se décompose, d'après M. Liebig, en bisulfure de carbone, hydrogène sulfuré, ammoniaque et mélam. Ce dernier est converti ultérieurement en hydromellon :

$$8(AzH^4,C^2AzS^2) = 4CS^2 + 8HS + 5AzH^3 + \underset{\text{Mélam.}}{C^{12}Az^{11}H^9}$$

$$\underset{\text{Mélam.}}{C^{12}AzH^{11}H^9} = 2AzH^3 + \underset{\text{Hydromellon.}}{C^{12}Az^9H^3}$$

M. Reynolds trouve qu'en soumettant le sulfocyanure ammonique à l'action de la chaleur en présence de l'eau, la décomposition a lieu d'après l'équation :

$$AzH^4,C^2AzS^2 + HO = \underset{\text{Acide sulfocyanhydrique.}}{C^2AzS^2H} + AzH^4O.$$

Mais, en l'absence de l'eau, il se produit, d'après l'auteur, l'isomère du sulfocyanogène :

$$AzH^4,C^2AzS^2 = AzH^3 + H + \underset{\text{Isomère.}}{C^2AzS^2}$$

Ce dernier est purifié par une nouvelle cristallisation. C'est un composé très-stable, qui supporte une température assez élevée sans éprouver de décomposition. L'analyse a donné des nombres correspondant à la formule C^2AzS^2.

M. Reynolds décrit les composés suivants :

Le bichlorure de platine fournit un précipité rouge cristallin présen-

(1) *Chemical New's*, t. xv, n° 392, juin 1867, p. 287.

tant la composition $C^2AzS^2,PtCl^2$. Ce composé n'appartient point au type d'un sel ammonique, mais correspond plutôt à la composition de l'urée.

L'azotate d'argent fournit un composé qui résulte de la combinaison du sel avec l'isomère précité.

Il existe aussi un sel de mercure dont la formule est $C^2AzS^2,HgCl^2$. L'auteur termine en faisant observer qu'il est assez naturel de rencontrer un isomère du sulfocyanogène, puisque cela se voit fréquemment pour les composés du cyanogène. En effet, on connaît déjà le paracyanogène qui se produit dans la distillation sèche de cyanure de mercure, et trois chlorures de cyanogène de même composition centésimale (1).

Sur quelques cyanures doubles, par M. F. REINDEL (2).

Lorsqu'on traite, à l'ébullition, 5 parties de ferrocyanure de potassium et de baryum par 4 parties de sulfate de soude, il se sépare du sulfate de baryte, et la solution filtrée renferme du ferrocyanure sodico-potassique, qu'elle abandonne en cristaux rhomboïdaux :

$$\left.\begin{matrix}Na^2\\K^2\end{matrix}\right\}Cy^4\,(FeCy^3)^2+16HO.$$

Ce sont, d'après les déterminations de M. Pfaff, des dodécaèdres rhomboïdaux tronqués sur quatre sommets (?). C'est un sel jaune sur le pâle, efflorescent. On obtient le même sel en faisant agir la soude ferrocyanure :

$$\left.\begin{matrix}K^2\\Na\\AzH^4\end{matrix}\right\}Cy^4,2FeCy^3,$$

ou l'amalgame de sodium sur :

$$\left.\begin{matrix}K^3\\Na\end{matrix}\right\}Cy^4,2FeCy.$$

Enfin, la méthode élégante de M. Weltzien pour transformer les ferricyanures en ferrocyanures, par l'amalgame de sodium, a permis à l'auteur de préparer d'autres sels doubles :

(1) Ces données de l'auteur, qui fait encore usage de l'ancienne notation en équivalents, nous paraissent mériter confirmation avant de pouvoir être admises définitivement, d'autant plus qu'elles sont en opposition avec les résultats obtenus par M. Liebig. Les recherches de M. Reynolds présentent d'ailleurs encore des lacunes par suite de l'absence de description des propriétés de cet isomère du sulfocyanogène, telles que l'action des alcalis sur lui. E. K.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. C, p. 6 (1867), n° 1.

Ainsi,

$$3KCy,Fe^2Cy^3 + NaHg^x = \left.\begin{matrix}3K\\Na\end{matrix}\right\}Cy^4,2FeCy + Hg^x$$

$$3KCy,Fe^2Cy^3 + AzH^4Hg^x = \left.\begin{matrix}3K\\AzH^4\end{matrix}\right\}Cy^4,2FeCy + Hg^x.$$

Le cyanoferrure ammonio-potassique $K^2(AzH^4)^2Cy^6,2FeCy$ s'obtient comme le sel sodique correspondant; il forme des tables jaunes brillantes, solubles dans 3 part. 1/2 d'eau froide. En faisant bouillir ce se avec de la potasse, de la soude, de la magnésie, on y remplace l'ammonium par du potassium, du sodium, du magnésium, etc.

Laurent avait déjà obtenu quelques-uns de ces ferrocyanures doubles, mais on n'a pas encore pu les obtenir par l'union directe des ferrocyanures isolés; l'auteur s'occupe de cette question.

Sur la théorie de la fabrication de la soude, par M. Th. PETERSEN (1).

Les analyses que l'auteur a faites des résidus de la fabrication de la soude, résidus dans lesquels il n'a pas trouvé de chaux libre, l'ont conduit aux conclusions suivantes, qui sont parfaitement d'accord avec celles de M. Scheurer-Kestner.

1° Le sulfate de soude et le charbon se transforment en sulfure de sodium et acide carbonique.

2° Le sulfure de sodium et le carbonate de chaux donnent, par double décomposition, du sulfure de calcium et du carbonate de soude.

Le sulfure de sodium et la chaux caustique ne réagissent pas l'un sur l'autre au rouge. Mais on a remarqué que sous l'influence d'une température trop élevée, le carbonate de soude et le sulfure de calcium formés reproduisent du sulfure de sodium.

3° En présence d'un excès de carbonate de chaux et de charbon, comme cela a lieu généralement, il se produit facilement de la chaux dont la formation se manifeste par un dégagement d'oxyde de carbone; et la chaux formée donne de la soude caustique en agissant sur le carbonate de soude, pendant les lavages. En présence d'un grand excès de carbonate de chaux et de charbon, la quantité de soude caustique augmente; dans le cas contraire, elle diminue.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. C, p. 402 (1867), n° 7.

Sur l'équivalent du cobalt et du nickel, par **M. SOMMARUGA** (1).

L'auteur a repris la détermination des équivalents du cobalt et du nickel, et ses nombres viennent confirmer ceux de M. R. Schneider :

$$Co = 30{,}015 ;\ Ni = 29{,}025.$$

Par conséquent, l'équivalent est plus élevé pour le cobalt et plus bas pour le nickel que ceux indiqués par d'autres auteurs. MM. Dumas, Gibbs, Rothoff, Marignac, Russel et Erdmann avaient trouvé pour le cobalt des nombres variant entre 29,55 (Dumas) et 29,37 (Russel), et pour le nickel, entre 29,51 (Dumas) et 29,10 (Erdmann). Pour déterminer l'équivalent du cobalt, l'auteur a calciné, dans un courant d'hydrogène, de manière à le réduire à l'état métallique, le chlorure de *roséocobaltiaque* de M. Fremy,

$$5AzH^3Co^2Cl^3,$$

ou chlorure de *cobaltopentamine* de M. Braun,

$$\left.\begin{matrix}(Co^2A^5)''' \\ Cl^3\end{matrix}\right\} \ (2)$$

il est arrivé ainsi au nombre 29,996. Pour le nickel, qui ne donne pas de combinaison de ce genre, l'auteur a suivi un moyen détourné ; il a déduit son équivalent de la quantité d'acide sulfurique contenue dans le sulfate double de nickel et de potasse, cristallisé avec six molécules d'eau et qui est complétement inaltérable à 100°. Il est arrivé pour le nickel au nombre 29,013.

Sur quelques sels basiques de cuivre, par **M. F. REINDEL** (3).

Lorsqu'on ajoute une petite quantité de potasse à une solution bouillante de sulfate de cuivre, le précipité noir qui se forme d'abord se transforme bientôt en un corps bleu verdâtre. Cette combinaison lavée et séchée à 120° est un sulfate qui renferme $7CuO,S^2O^6,7HO$; il est inaltérable par l'eau bouillante et soluble dans les acides; il ne perd pas encore d'eau à 200° et en perd seulement deux équivalent sà 250°, en devenant alors $7CuO,\ S^2O^6,5HO = 2(CuO,SO^3),5CuO,HO$. Par une plus forte calcination, la molécule du sel basique est détruite, et l'eau lui enlève alors du sulfate neutre de cuivre. Le chlorure cuivrique se com-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. c, p. 106 (1867), n° 2.

(2) $A = AzH^3$.

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. c, p. 1 (1867), n° 1.

porte à chaud comme le sulfate; il se sépare un sel basique d'un vert bleuâtre, renfermant $2CuCl,6CuO + 9HO$; ce sel se détruit à 250°. On obtient de la même manière un azotate basique : $4CuO,AzO^5 + 3HO$.

Faits pour servir à l'histoire du tungstène et de ses combinaisons, par M. Em. ZETTNOW (1).

L'attaque du wolfram par l'eau régale se fait plus rapidement que par l'acide sulfurique, quoique ce dernier acide permette d'appliquer une température beaucoup plus élevée; c'est pourquoi M. Zettnow avait d'abord essayé de l'employer. Pour traiter de grandes quantités de wolfram, l'auteur opère sur 3 parties de ce minéral finement pulvérisé et mêlé avec 1 partie de carbonate de soude, sans addition de nitre. On élève graduellement la température et on maintient le creuset pendant trois quarts d'heure au rouge blanc, en agitant de temps à autre avec une tige de fer, puis on coule la masse fondue, on l'épuise par l'eau bouillante et on fait cristalliser la dissolution. On obtient d'abord du tungstate neutre

$$NaO,WO^3 + 2\ aq;$$

on neutralise ensuite la solution alcaline par l'acide azotique et l'on obtient, par une nouvelle évaporation, le tungstate acide

$$NaO,7WO^3 + 16\ aq.$$

Quant aux eaux mères, le mieux est de les précipiter par le chlorure de calcium. La partie insoluble de la masse fondue renferme le fer, le manganèse et tout l'acide niobique contenu dans le minéral.

Pour extraire l'acide tungstique du tungstate acide de soude, on peut ajouter à sa dissolution concentrée de l'acide chlorhydrique additionné d'acide azotique, et reprendre le précipité par l'ammoniaque; à la suite de plusieurs dissolutions et précipitations successives, on obtient l'acide tungstique pur, d'un beau jaune orangé, mais difficile à laver parce que le précipité est volumineux. On l'obtient plus compacte en arrosant le sel acide (1 et 1/2 p.) ou le sel neutre (3 p.) avec 1 partie d'acide sulfurique concentré, et chauffant jusqu'à ce que celui-ci émette des vapeurs; on reprend par l'eau et l'on obtient l'acide tungstique pur, soluble dans les carbonates alcalins, mais insoluble dans l'ammoniaque.

Dosage volumétrique du tungstène. — L'auteur a essayé l'emploi du permanganate de potasse, mais sans résultat satisfaisant, attendu que

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXX, p. 16. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 282.

les produits de réduction par le zinc n'ont pas une composition constante. Il a mieux réussi par l'emploi d'une liqueur titrée d'acétate de plomb; le tungstate de plomb se dépose très-rapidement; on ajoute l'acétate jusqu'à cessation de précipité.

Poids atomique du tungstène. — Cette détermination a été faite en partant de l'analyse du tungstate ferreux et du tungstate d'argent. On prépare le premier de ces sels (FeO,WO^3) en chauffant 1 partie de tungstate de soude neutre anhydre avec 2 parties de chlorure ferreux anhydre et 2 parties de chlorure de sodium, dans un creuset de porcelaine. En reprenant la masse fondue (après un refroidissement de 7 à 8 heures) par de l'eau froide, il reste des aiguilles noires de tungstate ferreux de 5 à 6 millimètres de longueur, qu'on purifie par des lavages à l'acide chlorhydrique et au carbonate de soude. Ce sel a été ensuite écomposé par le carbonate de soude; on a dosé le fer par le permanganate de potasse, et de ce dosage on a déduit l'équivalent du tungstène = 92,038. L'analyse du sel d'argent, obtenu par précipitation, a conduit au nombre 91,924. Moyenne = 91,976 ou 92.

Tungstène métallique. — L'auteur l'a obtenu par l'action du sodium sur l'acide tungstique. A cet état, il est d'un gris noir et très-oxydable à l'air. On l'obtient dans le même état par l'électrolyse du tungstate de soude fondu.

Le cyanure de potassium ne réduit pas l'acide tungstique. La calcination du tungstate d'ammoniaque a fourni une fois à l'auteur des cristaux hexagonaux, d'un bleu foncé, d'un oxyde de tungstène. L'auteur a obtenu l'acide tungstique anhydre en calcinant l'hydrate dans un courant d'hydrogène; on obtient des octaèdres à base carrée brillants, microscopiques, d'un vert olive d'une densité de = 7,232. L'acide précipité renferme $2WO^3 + aq$; desséché à 130°, $3WO^3 + aq$; et desséché à 400°, $4WO^3 + aq$.

Le tungstate de soude ne donne au spectroscope que la raie du sodium.

Le réactif le plus sensible de l'acide tungstique est une dissolution de sel de plomb.

L'acide acétique et l'acide phosphorique empêchent la précipitation de l'acide tungstique par les autres acides. Les acides sulfureux, iodhydrique, tartrique, oxalique et cyanhydrique ne le précipitent pas, mais n'en empêchent pas la précipitation.

Notices chimiques, par M. FLECK (1).

1. *Sur le sulfate d'alumine fondu.* — Le sulfate d'alumine du commerce ne présente pas une composition constante; on emploie fréquemment pour sa préparation l'alumine extraite de la cryolite, laquelle est formée par l'hydrate d'alumine $Al^2O^3,3HO$ contenant 8 à 10 p. $^0/_0$ d'eau hygrométrique et environ 2 p. $^0/_0$ de carbonate de soude. Pour obtenir un sulfate à composition constante, l'auteur fait bouillir ce produit, dans un vase de cuivre, avec de l'acide sulfurique à 60° Baumé, en ayant soin de maintenir un excès d'alumine; cet excès forme un dépôt limoneux; il évapore ensuite jusqu'à ce que la masse fondue homogène s'attache en filaments à la spatule; on la coule alors, et par le refroidissement le sel se prend en une masse radiée semblable à l'albâtre; ce produit a une composition constante :

$$Al^2O^3,3SO^3 + 17 \text{ à } 19\ HO.$$

Si l'on pousse la concentration plus loin, le produit n'est plus homogène; la partie inférieure est plus pauvre en eau que la partie supérieure.

2. *Préparation du sublimé corrosif pur.* — Lorsqu'on prépare ce sel par l'action du sel marin sur le sulfate mercurique, il est souvent mélangé de calomel, par suite de la présence de sulfate mercureux; on évite cette formation de calomel en opérant la sublimation dans un courant de HCl : $Hg^2Cl + HCl = 2HgCl + H$. L'auteur traite 10 parties de mercure par 12,5 parties d'acide sulfurique à 66°, jusqu'à ce que le résidu soit grisâtre, puis il mélange celui-ci avec 9 parties de NaCl; il y a ainsi un excès d'acide sulfurique qui peut donner naissance à de l'acide chlorhydrique. Le sublimé est tellement compacte qu'il ne retient pas d'acide chlorhydrique.

3. *Formation du cinabre par voie humide.* — Lorsqu'on ajoute à chaud de l'hyposulfite de soude à un sel double de mercure tel que le chlorure de mercure et de sodium, la solution devient acide et il se dépose du sulfure noir de mercure; mais si l'hyposulfite est ajouté en excès, et si l'on ne chauffe pas au delà de 60°, la liqueur reste neutre et il se dépose du sulfure de mercure rouge ou vermillon. Pour peu que la liqueur soit acide, c'est du sulfure noir qui se forme. La présence d'un sel de zinc favorise la formation du vermillon. Voici la meilleure marche à suivre : à 4 équivalents d'hyposulfite de soude,

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIX, p. 245.

mélangé de 4 équiv. de sulfate de zinc en solution étendue, on ajoute, goutte à goutte, une solution renfermant 1 équiv. de sublimé corrosif, et on chauffe pendant 60 heures à 45 ou 55°.

Préparation du carbonate de thallium, par **M. G. STREIT** (1).

L'auteur prépare le carbonate de thallium, destiné à faire certains essais dans une cristallerie, en faisant bouillir, pendant une heure, une solution de sulfate de thallium avec du carbonate de baryte, filtrant et faisant cristalliser.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Analyse de quelques nouveaux minéraux du Wermland et d'Orebro (Suède), par **M. IGELSTROEM** (2).

Lamprophane. — L'auteur donne ce nom à un minéral brillant, lamelleux, d'un blanc nacré, clivable en écailles minces et transparentes. Il est efflorescent et devient alors d'un rouge pâle, sans perdre sa transparence. Densité = 3,07. Dureté = 3. Il décrépite par la chaleur, perd de l'eau et noircit momentanément. Il se rencontre à Langbangbytta, dans le Wermland. Il renferme :

SO^3	11,17
PbO	28,00
CaO	24,65
MnO (et traces de FeO)	7,90
MgO	5,26
KO et NaO	14,02
HO	8,35

Cette composition correspond à la formule générale

$$2(RO),SO^3,3(RO,HO),$$

et on peut la représenter par

$$KO,NaO,SO^3 + (PbO,CaO,MnO,KO,NaO)^2HO.$$

La lamprophane se rapproche de la beudantite, mais elle renferme moins de fer; la beudantite renferme en outre un peu d'acide phosphorique et d'acide arsénique.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. C, p. 191 (1867), n° 3.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. C, p. 126 et 183 (1867), n°s 2 et 3.

Amphithalite de Horrsjoeberg (Wermland). — Ce minéral forme des veines ou des mamelons d'un blanc laiteux, durs et denses; il est infusible et inattaquable par HCl avant le traitement par les alcalis. Il renferme

$$(CaO,MgO)^2PhO^5 + 7(Al^2O^3),2PhO^5 + 10HO,$$

et se rapproche par conséquent de la lazulite.

Hydrotéphroïte de Pajsberg. — Rouge pâle, translucide sur les arêtes, dureté = 4, fait gelée par l'action de HCl. C'est un silicate de magnésie et de manganèse :

$$(MnO,MgO)\ 3SiO^3 + HO\ (1).$$

Ekmannite d'Orebro. — D'un vert plus ou moins foncé; feuilletée, radiée ou asbestoïde translucide, en lames minces; dureté = 3 à 4, perd de l'eau par la calcination et devient magnétique, attaquable par HCl. L'auteur tire de ses analyses la formule $2(Fe,Mn,Mg)O,SiO^3 + 3/2HO$.

Pyraurite de Zangbau (Wermland). — Tables hexagonales translucides, se colorant en jaune d'or au feu; imprègne la serpentine; se dissout dans HCl avec effervescence. Ce minéral ressemble à l'hydrotallite

$$(MgO)^6Al^2O^3 + 25HO,$$

et sa composition s'en rapproche aussi si l'on néglige les carbonates qui y sont accidentels; cette composition est exprimée par la formule :

$$(MgO)^6Fe^2O^3 + 15HO.$$

Sur la staurotide et la prehnite, par M. W. PAYKALT (2).

1. *Staurotide.* — Ce minéral n'avait point encore été trouvé en Suède. Il est d'un brun chocolat; densité = 3,54; dureté = 6,25; fusible, riche en manganèse. Il renferme 36,05 de silice, 35,18 d'alumine, 13,73 Fe^2O^3, 11,61 Mn^2O^3, et répond à la formule

$$(R^2O^3)^4(SiO^3)^3 \quad \text{ou} \quad (R^2O^3)^8(SiO^2)^9.$$

2. *Fahlerz* de Zangbau (Wermland). — Se trouve quelquefois engagé dans la malacolite. Densité = 4,97 (renferme 23,32 de soufre, 28,76

(1) Les analyses de l'auteur s'accordent assez bien avec la formule :

$$5MnO,2MgO,2H^2O,3SiO^2,$$

$$\text{ou } \left.\begin{matrix}Si^3\\ Mn^5\\ Mg^2\\ H^4\end{matrix}\right\} O^{15} \text{ correspondant à un acide trisilicique } \left.\begin{matrix}\overset{IV}{Si^3}\\ H^{18}\end{matrix}\right\} O^{15}.$$

$$(\text{Silice} = SiO^2)$$

Ed. W.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. c, p. 62 (1867), n° 2.

d'antimoine, 10,0 d'argent, 30,0 de cuivre, 1,82 de fer et 6,0 de zinc, avec des traces de plomb et d'arsenic). La proportion de soufre correspondant à l'antimoine est à celle du soufre uni aux autres métaux, comme 3 : 3,42 ou comme 3 : 5; il est probable que l'antimoine (qui a été dosé par différence) a été évalué trop haut.

3. *Prehnite.* — A été trouvée dans du granit passant à la Hornblende. Ce minéral est d'un blanc verdâtre.

($SiO^2 = 44,11$; $Al^2O^3 = 23,0$; $Fe^2O^3 = 3,22$; $CaO = 25,83$; $HO = 4,26$).

Sur la composition de l'ilménorutile, par M. R. HERMANN (1).

L'ilménorutile est un minéral découvert par M. Kokscharoff, en 1856, dans le granit des environs de Miask. Les cristaux sont des octaèdres tétragonaux présentant les angles du rutile. Les premières analyses l'avaient fait envisager comme de l'acide titanique mélangé de 10,7 p. $^0/_0$ d'oxyde ferrique. Sa densité 5,074, plus forte que celle du rutile, = 4,2, montre qu'on a affaire à une espèce particulière. Les nouvelles analyses de l'auteur l'ont conduit aux résultats suivants :

Acide titanique	66,90
Acides tantalique et ilménique (2)	19,64
Oxyde de zinc	0,89
Silice	1,37
Oxydes ferreux et ferrique	10,18
Oxyde manganeux	0,77
Perte au feu	0,30
	100,05

Par sa composition, l'ilménorutile participe du rutile et de la tantalite, mais la forme bien caractérisée des cristaux ne permet pas d'admettre un mélange, et les acides du groupe tantalique ayant une autre constitution que celle de l'acide titanique, il ne peut y avoir remplacement. Mais on connaît un minéral tantalifère ayant la forme du rutile et qui renferme 83 p. $^0/_0$ d'acide tantalique, 1,07 p. $^0/_0$ de ZnO et 15,78 de FeO ; c'est la *tapiolite* décrite par M. Nordenskjoeld, et qu'on peut représenter par $2FeO,3Ta^2O^3$, et, comme ce minéral a la forme du rutile, il peut cristalliser avec lui, de sorte que la formule générale de l'ilménorutile est

$$2FeO(Ta^2O^3,Il^2O^3)^3 + nTiO^2.$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. C, p. 101 (1867), n° 2.

(2) M. Hermann continue à admettre l'ilménium comme métal distinct. Suivant M. Marignac, l'ilménium n'existe pas, au moins dans les columbites. Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 111 (1866). F. L.

Sur les silicates ferrugineux colloïdaux, par MM. **CLEVE** et **A. E. NORDENSKJOELD** (1).

Les auteurs nomment ainsi certains silicates hydratés hygroscopiques qui ont pour type l'hisingérite; ces silicates ont une composition très-variable, tant parce qu'ils renferment du fer à l'état de protoxyde et de peroxyde, en proportions qui peuvent changer, qu'à cause de la facilité avec laquelle ils perdent de l'eau à 100°. Néanmoins, s'appuyant sur des analyses anciennes et nouvelles, ces chimistes ont cherché à leur assigner des formules.

Les différentes variétés d'hisingérite renferment 35 à 37 p. °/₀ de silice (pour l'une d'elles on a trouvé 33,60), 30 à 40 p. °/₀ de Fe^2O^3, 2 à 9 p. °/₀ de FeO, de plus de la chaux, de la magnésie, etc., et 19 à 21 p. °/₀ d'eau. Elles renferment toutes 2 atomes d'eau pour 1 atome de silice SiO^2; la *skotiolite* ne renferme que 1 et 1/2 atome d'eau. La formule générale de l'hisingérite peut se représenter, en se basant sur les analyses les plus concordantes, par $2(RO),Fe^2O^3,2SiO^2 + 4HO$, et celle de la skotiolite (variété d'hisingérite), par $(2(RO)Fe^2O^3,SiO^2)^2 + 3HO$.

Traulite, néotokite, stratopéite, silicate noir de manganèse. Ces minéraux renferment 34,4 à 35,8 de silice, et 16 p. °/₀ d'eau environ. Les quantités de fer au maximum et au minimum, et de manganèse, se remplaçant en quantités très-variées, sont exprimées par la formule générale :

$$(RO)^2(R^2O^3)^3,5SiO^2 + aq.$$

Celle de la traulite, en particulier, est :

$$3Fe^2O^3,5SiO^2 + 10HO$$

et celle de la néotokite et de la stratopéite :

$$(MnO,FeO,MgO,PbO)^6,5SiO^2 + 7HO + xO$$

(xO indiquant qu'une certaine quantité de fer s'y trouve à l'état de sesquioxyde).

Wittingite. Elle renferme $4MnO,5SiO^2 + 5HO + xO$ (d'après les analyses de M. Arppe) ou $4MnO,5SiO^2 + 9HO + xO$ (Nordenskjoeld).

Gillingite. Composition variable, mais pouvant s'accorder avec la formule :

$$\left\{\begin{matrix}(RO)^2\\R^2O^3\end{matrix}\right\}^4,5SiO^2 + 9HO.$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. c, p. 119 (1867), n° 2.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le spectre de la flamme de l'appareil Bessemer, par M. LIEBIG (1).

La flamme qui s'échappe de l'appareil Bessemer produit, indépendamment d'un spectre continu, un système de raies qu'il est facile d'y distinguer. Pendant la scorification, on distingue nettement les raies du sodium, du lithium et du potassium, tandis que, pendant la période de réaction, on observe une série de raies extrêmement brillantes qui ont leur maximum d'intensité au moment où commence la réaction de la fonte ajoutée à la portion de fer qui a subi l'action du vent. Ces raies s'étendent de la raie du sodium à la raie bleue du strontium, ou peu au delà, et se partagent en quatre groupes. Le premier renferme une raie jaune très intense, et d'autres que la grande clarté empêche de reconnaître; le second se distingue par trois raies vertes; le troisième, par quatre raies du vert au bleu, dont l'avant-dernière est la plus brillante; le quatrième renferme quatre raies bleues, et dans le violet on ne remarque que la raie du potassium. A la fin de la période de réaction, les raies perdent de leur intensité.

Les lignes observées appartiennent pour la plupart à l'oxyde de carbone, et leur variation pourrait être d'une certaine utilité pour observer la marche de l'opération dans l'appareil Bessemer.

Sur l'azote et le carbone contenus dans l'acier, par M. RINMANN (2).

L'auteur a cherché à doser l'azote contenu dans les aciers et les fontes, en attaquant celles-ci par l'acide chlorhydrique, et dosant, par liqueur titrée, la quantité d'ammoniaque formée; ce procédé ne lui a pas fourni de résultats concordants.

L'auteur a dosé le carbone par le procédé de M. Eggertz, et trouve cette méthode suffisamment exacte dans la pratique; on sait que l'attaque du fer se fait par l'iode (3).

L'acier trempé, traité par HCl, ne laisse pas de résidu de charbon;

(1) *Sitzungsberichte der K. Akad. zu Wien.* — *Journal für praktische Chemie*, t. C, p. 383 (1867), n° 6.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. C, p. 33 (1867), n° 1.

(3) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. I, p. 226 (1864).

s'il en reste, il est dû à la présence d'acier non trempé; c'est ce que M. Caron a aussi constaté. Cependant l'acier non trempé ne laisse de charbon que si l'attaque a eu lieu d'abord à froid, et la quantité de charbon ainsi mis à nu dépend en partie de la manière dont se fait la dissolution, en partie du recuit de l'acier. Ainsi, pour 1 gramme d'acier, l'auteur n'a obtenu, par une dissolution rapide, qu'un résidu de charbon nul; par la méthode de M. Eggertz, $0^{gr},3$ de charbon, et par une attaque à une douce chaleur, par HCl, $0^{gr},9$; mais le charbon ainsi séparé ne peut pas être considéré comme du graphite; l'auteur lui donne le nom de *charbon de cémentation*, pour le distinguer du graphite et du charbon combiné qui n'est pas mis en liberté dans l'attaque de l'acier ou de la fonte; il nomme *charbon de trempe* (*Härtungs-Kohle*) celui qui, dans ce cas, se dégage à l'état de composé gazeux. On peut doser le carbone à ces trois états: 1° par une dissolution rapide de l'acier ou de la fonte, on n'obtient que le graphite; 2° par une dissolution lente, on obtient le graphite et le charbon de cémentation; 3° enfin, par l'emploi de l'iode, on a le charbon total.

Voici le résultat de quelques analyses de l'auteur; on y trouve indiqués les dosages du charbon combiné (de cémentation et de trempe) et du graphite.

	Carbone			
	Combiné.	Graphite.	Total.	Azote.
Fonte blanche de Langbanshytta	4,43	0,11	4,54	0,008
Fonte grise	2,05	2,50	4,55	0,005
Acier de cémentation non trempé	1,24	0,30	1,54	0,000
trempé	1,48	0,02	1,50	0,016
Acier Bessemer non trempé (nos 3 et 5)	1,17	0,10	1,27	0,005
trempé (id.)	1,28	0,00	1,28	0,011

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le toluène bromé, par M. S. CANNIZZARO (1).

M. Kékulé envisage le produit de l'action du brome sur le toluène comme constituant uniquement du bromure de crésyle.

L'auteur est arrivé à une conclusion différente. Il prouve que ce

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 198. [Nouv. sér., t. LXV.] Février 1867.

produit, préparé à une basse température, renferme un mélange de bromure de crésyle et de bromure de benzyle.

Ayant ajouté du brome, goutte à goutte, à 1 litre de toluène refroidi, il a soumis le tout à la distillation fractionnée, en recueillant à part deux portions, l'une passant de 180 à 190 degrés, l'autre de 190 à 200 degrés. Ces deux portions ont été mises en contact avec de l'ammoniaque.

Ce qui a passé de 190 à 200 degrés a été mêlé avec cinq fois son volume d'ammoniaque alcoolique; au bout de quelques heures, il s'est déposé une huile dense, à peine colorée en jaune, et formée en grande partie de tribenzylamine $(C^7H^7)^3_2Az$, maintenue à l'état liquide par la présence d'une petite quantité d'une substance oléagineuse. En agitant cette huile avec de l'alcool, on a réussi à la faire cristalliser.

La liqueur ammoniacale et alcoolique qui avait été séparée de cette huile renfermait, indépendamment d'une certaine quantité de tribenzylamine dissoute, des bromhydrates de la benzylamine primaire, et probablement aussi de la benzylamine secondaire.

On les a séparés en faisant cristalliser leur solution aqueuse. Le chlorhydrate de dibenzylamine s'est séparé le premier. On a décomposé les eaux mères par la potasse, et on a agité avec de l'éther qui a dissous la benzylamine. Celle-ci passe à la distillation de 180 à 190 degrés.

Ces résultats ne laissent aucun doute sur la présence du bromure de benzyle dans la partie du liquide bromé passant de 190 à 200 degrés.

La partie passant entre 180 et 190 degrés, ayant été mélangée avec cinq fois son volume d'une solution alcoolique d'ammoniaque, n'a rien laissé déposer. Le tout ayant été distillé au bain d'eau salée, le résidu, mélangé avec de l'eau, a laissé déposer une huile dense. De la solution aqueuse on a pu retirer de la benzylamine.

L'huile dense a pu être séparée, par la distillation, en bromure de crésyle et en tribenzylamine. L'action du brome sur la solution à froid fournit donc du bromure de benzyle et du bromure de crésyle; ce dernier prédomine dans la partie bouillant de 180 à 190 degrés, tandis que son isomère abonde surtout dans la partie bouillant de 190 à 200 degrés.

Recherches sur le mésitylène, par M. R. FITTIG (1).

Le mésitylène C^9H^{12} qui a servi à ces recherches a été préparé, comme le recommande M. Kane, par la distillation de 2 volumes d'acétone pure avec 1 volume d'acide sulfurique concentré. Il a été purifié par distillation fractionnée sur du sodium. Pur, il bout à 163 degrés.

DÉRIVÉS NITRÉS DU MÉSITYLÈNE.

Dinitromésitylène $C^9H^{10}(AzO^2)^2$. — Ce composé, découvert par M. Hofmann, s'obtient très-facilement en ajoutant goutte à goutte du mésitylène à de l'acide azotique fumant bien refroidi. La liqueur étendue d'eau laisse déposer un précipité caséeux blanc qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser dans l'alcool. La facilité extraordinaire avec laquelle le mésitylène se convertit complétement, à froid, en cette magnifique combinaison cristallisée, est tout à fait caractérisque. Le dinitromésitylène fond à 86°. Les cristaux sont des prismes rhomboïdaux droits.

Trinitromésitylène $C^9H^9(AzO^2)^3$. — Il se forme lorsqu'on ajoute du mésitylène à un mélange de 1 volume d'acide azotique fumant avec 2 volumes d'acide sulfurique concentré. Ce corps, découvert par MM. Cahours et Hofmann, fond entre 230 et 232°.

DÉRIVÉS AMIDÉS DU MÉSITYLÈNE.

Mésitylène-diamine $C^9H^{10}(AzH^2)^2$.—Le dinitromésitylène se dissout lorsqu'on le chauffe avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique. La solution débarrassée d'étain par l'hydrogène sulfuré, et évaporée au bain-marie, fournit le chlorhydrate de mésitylène-diamine qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'acide chlorhydrique. La base elle-même se sépare lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la solution chaude et concentrée du chlorhydrate, sous la forme d'une huile presque incolore, dense, qui se prend en cristaux par le refroidissement, en même temps que la liqueur elle-même laisse déposer un magma de cristaux fins et incolores. On les obtient purs par une nouvelle cristallisation dans l'eau.

La mésitylène-diamine, peu soluble dans l'eau froide, se dissout aisément dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther. Elle se dépose de la dissolu-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 129. [Nouv. sér., t. LXV.] Février 1866.

tion aqueuse en longues aiguilles, de la dissolution éthérée en cristaux appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique. Elle fond à 90 degrés et se sublime presque entièrement en aiguilles lorsqu'on la chauffe avec précaution.

Le chlorhydrate de mésitylène-diamine $\text{G}^9H^{14}Az^2,2HCl$ cristallise dans l'eau en tables carrées, incolores ou légèrement colorées en jaune. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'acide chlorhydrique d'une certaine concentration. On n'a pas pu obtenir un sel double platinique de cette base.

On obtient le sulfate de mésitylène-diamine

$$\text{G}^9H^{14}Az^2,H^2S\text{O}^4$$

en ajoutant de l'acide sulfurique étendu à une solution alcoolique de la base libre. Il se dépose de la dissolution alcoolique en lames incolores et transparentes.

L'oxalate $\text{G}^9H^{14}Az^2,H^2\text{G}^2\text{O}^4$ se précipite sous forme d'une poudre cristalline lorsqu'on ajoute à froid une solution alcoolique d'acide oxalique à une solution alcoolique de la base.

DINITROMÉSITYLAMINE

$$\text{G}^9H^8(Az\text{O}^2)^2AzH^2.$$

Cette combinaison a été obtenue, en même temps que la suivante, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le trinitromésitylène. Cette dernière substance est dissoute dans l'alcool et dans l'ammoniaque concentrée; la liqueur portée à l'ébullition, dans un ballon à réfrigérant ascendant, est soumise pendant longtemps à un courant rapide d'hydrogène sulfuré. La réduction est très-lente. La solution est évaporée au bain-marie, et le résidu est épuisé par l'acide chlorhydrique faible pour enlever la nitromésitylène-diamine qui a pu se former. On le fait ensuite bouillir à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique concentré. Les liqueurs laissent déposer par le refroidissement un précipité jaune amorphe qui est la base non combinée, et de petits cristaux brillants et incolores qui sont un chlorhydrate. L'eau décompose ce dernier. Aussi la base se précipite-t-elle lorsqu'on ajoute de l'eau à la solution chlorhydrique. On l'obtient pure en la faisant cristalliser dans l'alcool. Ce corps est insoluble dans l'eau, même bouillante. Il se dépose de l'alcool en prismes courts d'un jaune de soufre, fusibles de 193 à 194 degrés, et volatils sans décomposition. Ses propriétés basiques sont fort peu prononcées.

NITROMÉSITYLÈNE-DIAMINE

$C^9H^9(AzO^2)(AzH^2)^2$.

Ce corps prend naissance par l'action prolongée de l'hydrogène sulfuré sur le corps nitrogéné précédent, dissous dans l'alcool et dans l'ammoniaque. La solution du chlorhydrate, additionnée d'ammoniaque, le laisse déposer sous forme d'un précipité jaune amorphe, qui est presque insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'eau bouillante le laisse déposer en lames orangées assez grandes; l'alcool, par évaporation spontanée, en magnifiques cristaux rouges, doués d'un grand éclat. Ces cristaux se forment très-facilement. Ils appartiennent au type du prisme rhomboïdal oblique. Ils fondent à 184 degrés.

La nitromésitylène-diamine est une base bien caractérisée. Son chlorhydrate $C^9H^9(AzO^2)(AzH^2)^2,2HCl$ cristallise en tables carrées incolores ou jaunâtres.

ACIDE MÉSITYLÈNE-SULFURIQUE.

Le mésitylène se dissout très-facilement dans l'acide sulfurique; il se forme de l'acide mésitylène-sulfurique qui cristallise généralement par le refroidissement, sous forme d'aiguilles incolores. Séparé du sel de baryte, cet acide reste après l'évaporation sous forme d'un sirop qui ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline incolore et rayonnée. Le sel de baryum

$$Ba(C^9H^{11}SO^3)^2$$

cristallise du sein de l'eau chaude en lamelles incolores. Le sel de potassium $K,C^9H^{11}SO^3$ se dépose de l'alcool en lamelles agrégées en masses arrondies. Il est très-soluble dans l'eau.

PRODUITS D'OXYDATION DU MÉSITYLÈNE.

Soumis longtemps à l'ébullition avec une solution étendue d'acide chromique, le mésitylène fournit de l'acide acétique en quantité notable. Avant que la réaction soit terminée, il se forme une petite quantité d'un acide cristallisant en prismes. Cet acide donne un sel de baryum qui cristallise en aiguilles brillantes très-peu solubles dans l'eau. On l'a obtenu en très-petite quantité.

Lorsqu'on fait bouillir le mésitylène, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, avec de l'acide azotique étendu de deux fois son volume d'eau, il se convertit, au bout de dix-huit à vingt heures

d'ébullition, en un acide solide, blanc, peu soluble dans l'eau, que l'auteur nomme *mésitylénique*. Cet acide passe avec les vapeurs aqueuses. Pour l'obtenir pur, il suffit d'étendre le liquide de beaucoup d'eau, de distiller, et de recommencer cette opération tant que l'acide se dépose en cristaux dans le tube réfrigérant. L'acide en suspension dans l'eau qui a passé est séparé par le filtre. Pour retirer de l'eau la petite quantité qui s'y dissout, on sature par le carbonate de soude, on évapore et on précipite par l'acide chlorhydrique.

Pour débarrasser l'acide ainsi obtenu d'une petite quantité d'un acide nitrogéné, on le fait bouillir avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique ; on filtre, après le refroidissement, l'acide qui est resté insoluble ; on le lave à l'eau ; on le dissout dans le carbonate de soude, et on le précipite de cette solution par l'acide chlorhydrique. Une cristallisation dans l'alcool le fournit pur. L'acide mésitylénique a pour composition $C^9H^{10}O^2$. Sa formation répond à celle de l'acide benzoïque par l'oxydation du toluène :

$$\underset{\text{Toluène.}}{C^7H^8} + 3O = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2} + H^2O.$$

$$\underset{\text{Mésitylène.}}{C^9H^{12}} + 3O = \underset{\text{Acide mésitylénique.}}{C^9H^{10}O^2} + H^2O.$$

Il est très-peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool. Il se dépose de l'eau bouillante en petites aiguilles très-fines, de l'alcool en prismes rhomboïdaux obliques incolores. Pur, il fond à 166 degrés. Avant de fondre, il commence à se sublimer et se volatilise sans décomposition à une température plus élevée. L'auteur décrit les sels suivants de cet acide :

Mésitylénate de calcium $Ca(C^9H^9O^2)^2$; se dépose en croûtes cristallines de sa solution aqueuse.

Mésitylénate de baryum $Ba(C^9H^9O^2)^2$; cristallise en grands prismes incolores soyeux.

Mésitylénate de sodium $NaC^9H^9O^2$; masse cristalline soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Mésitylénate d'argent $AgC^9H^9O^2$; s'obtient, par double décomposition, sous forme d'aiguilles très-fines, très-brillantes, presque insolubles dans l'eau.

Acide nitromésitylénique $C^9H^9(AzO^2)O^2$. — On obtient cet acide en dissolvant l'acide mésitylénique dans l'acide azotique fumant et en ajoutant de l'eau à la solution. On le purifie en le transformant en sel de baryum et en faisant cristalliser celui-ci. Le nitromésitylénate se

dépose d'abord. L'acide lui-même est précipité par l'acide chlorhydrique de la solution d'un de ses sels en petits cristaux indistincts. Il est très-peu soluble dans l'eau, même bouillante. Il se dissout dans l'alcool, mais moins aisément que l'acide mésitylénique. Par le refroidissement ou l'évaporation spontanée de la solution alcoolique, il se sépare en gros cristaux presque incolores et offrant l'aspect de tables rhomboédriques, bien qu'ils semblent appartenir au système du prisme rhomboïdal oblique. Lorsqu'on ajoute de l'eau bouillante à la solution alcoolique bouillante, de manière à faire naître un trouble, l'acide se dépose, par le refroidissement, en grandes lames jaunâtres. Il fond à 218 degrés en un liquide presque incolore, et se sublime, même au-dessous de cette température, en longues aiguilles brillantes. Son sel de baryum $Ba[C^9H^8(AzO^2)O^2]^2$ cristallise en mamelons; son sel de calcium $Ca[C^9H^8(AzO^2)O^2]^2$ se dépose en croûtes cristallines. Son sel d'argent est un précipité volumineux.

Action de l'acide chromique sur l'acide mésitylénique. — Lorsqu'on fait bouillir l'acide mésitylénique avec un mélange de 2 parties de bichromate de potassium et de 3 parties d'acide sulfurique concentré étendu de trois fois son volume d'eau, il s'oxyde rapidement. Lorsque, au bout de deux à trois heures, on distille le liquide acide, il passe de l'acide acétique, et le résidu de la distillation laisse déposer, par le repos, des prismes incolores durs, qui constituent un nouvel acide, l'acide *trimésique*. Une quantité notable de cet acide reste en dissolution; on l'enlève à la liqueur en agitant celle-ci avec de l'éther. Cet acide est identique avec celui qui se forme d'abord dans l'oxydation du mésitylène par l'acide chromique (p. 49). 1gr, 2 d'acide mésitylénique a fourni par l'oxydation 0gr,514 d'acide acétique et 0gr,45 d'acide trimésique. Ce dernier prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$C^9H^{10}O^2 + 6O = C^9H^6O^6 + 2H^2O.$$

Acide trimésique $C^9H^6O^6$. — Cet acide se dépose de sa solution aqueuse en prismes assez gros, incolores et transparents. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, assez soluble dans l'éther. Il est très-stable. Chauffé dans un tube, il ne fond qu'au-dessus de 300 degrés, et se sublime, avant la fusion complète, en aiguilles incolores, sans résidu de charbon. Son sel de baryum $Ba^3(C^9H^3O^6)^2$ est presque insoluble dans l'eau. Lorsqu'on ajoute une solution de chlorure de baryum, la masse presque tout entière se prend au bout de quelques instants en une bouillie d'aiguilles relativement volumineuses. Cette réaction est caractérisque. Le sel se dépose en magnifiques aiguilles de la solution

saturée à chaud. Il renferme une molécule d'eau qu'il paraît retenir à 150 degrés.

Le trimésiate d'argent $Ag^3C^9H^3O^6$ s'obtient par double décomposition, sous forme d'un précipité volumineux.

La formation de cet acide semble indiquer que le mésitylène renferme trois groupes méthyliques :

$C^6H^3(CH^3)^3$	$C^6H^3(CO^2H)^3$
Mésitylène.	Acide trimésique.

Le groupe C^6H^3 est-il un reste benzique (1) ?

C'est une question qu'on ne saurait trancher pour le moment. En terminant, l'auteur ajoute que le premier produit de la réaction de l'acide sulfurique sur l'acétone est peut-être l'allylène,

$$C^3H^6O - H^2O = C^3H^4.$$

S'il en était ainsi, on pourrait envisager le mésitylène comme un polymère de l'allylène, c'est-à-dire comme un triallylène, condensé par l'action de l'excès d'acide sulfurique (2).

Sur les produits de condensation de l'acétone, par M. Ad. BAEYER (3).

L'oxyde de mésityle et la phorone sont les produits de condensation les plus simples de l'acétone. Ils prennent naissance lorsqu'on sature l'acétone de gaz chlorhydrique, et qu'on abandonne le liquide à lui-même pendant huit à quinze jours. En le traitant avec précaution par la potasse alcoolique, on met en liberté l'oxyde de mésityle et la phorone. On les sépare par distillation fractionnée. L'oxyde de mésytile bout à 130°, la phorone à 196°.

Traité par le perchlorure de phosphore, l'oxyde de mésityle $C^6H^{10}O$ (4)

(1) Si le mésitylène renferme, en effet, trois groupes méthyliques, il est clair que sa constitution ne saurait être représentée par la formule donnée plus bas par M. Baeyer. L'existence de trois groupes méthyliques, dans la molécule du mésitylène, indiquerait que, dans la formation de ce corps, l'hydrogène nécessaire pour l'élimination de l'eau est pris, non sur les deux groupes méthyliques de l'acétone, comme le suppose M. Baeyer, mais sur un seul, ce qui conduit à admettre dans le mésitylène trois groupes CH, et trois atomes de carbone unis à trois groupes méthyliques, comme chaînes latérales. A. W.

(2) On sait que M. Berthelot a obtenu la benzine par la condensation directe de l'acétylène sous l'influence de la chaleur, et qu'il considère la benzine comme du triacétylène. A. W.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 297. [Nouv. sér., t. LXIV.] Décembre 1867.

(4) $C = 12$; $O = 16$; $H = 1$.

se convertit en un bichlorure $C^6H^{10}Cl^2$. C'est une huile dense, insoluble dans l'eau, et qui se convertit, par l'action de la potasse alcoolique, en un chlorure C^6H^9Cl. Ce dernier corps est un liquide mobile, incolore, bouillant à 130° et doué d'une odeur d'essence de térébenthine.

Sous l'influence de l'amalgame de sodium, l'oxyde de mésityle se réduit comme l'acétone. Pour opérer cette réduction, on introduit de l'amalgame de sodium solide dans une solution d'oxyde de mésityle dans plusieurs fois son volume d'alcool. La réaction terminée, on ajoute de l'eau à la liqueur; il se sépare une huile épaisse, incolore, qui possède une forte odeur de camphre. Lorsqu'on la chauffe, elle commence à se décomposer à 150°. Il se dégage de l'eau et il distille un liquide complétement incolore, tandis que le thermomètre s'élève continuellement. Il se maintient stationnaire pendant quelque temps à 206°. Le liquide qui passe à cette température possède la composition de l'éther mésitique $C^{12}H^{22}O$:

$C^6H^{10}O$	$C^6H^{12}O$	$\left.\begin{matrix}C^6H^{11}\\C^6H^{11}\end{matrix}\right\}O$
Oxyde de mésityle.	Alcool mésitique.	Ether mésitique.

Le liquide incolore qui prend naissance en même temps que ce dernier corps, est probablement l'alcool mésitique.

L'éther mésitique est un liquide incolore, bouillant à 206°, doué d'une forte odeur de camphre. Il se décompose en partie par la distillation, en donnant des produits de condensation. La décomposition est plus énergique en présence de la chaux. Le chlorure de zinc enlève de l'eau à l'éther mésitique et le convertit en hydrocarbures. La portion du produit qui passe de 170 à 180° est probablement constituée par l'hydrocarbure $C^{12}H^{20}$, formé par la déshydratation de $C^{12}H^{22}O$.

Phorone, $C^9H^{14}O$. — Les substances qu'on a désignées jusqu'ici sous le nom de phorone étaient ou des produits impurs ou des substances différentes. Pour préparer ce corps, on emploie la partie du produit primitif qui passe de 180 à 205°.

Ce qui passe après plusieurs rectifications est de la phorone pure. Ce corps cristallise en gros prismes souvent très-longs, friables, d'un jaune verdâtre. Son odeur est analogue à celle du géranium.

Avec le perchlorure de phosphore, il donne un liquide qui passe à la distillation avec les vapeurs aqueuses et qui possède la composition du chlore de phoryle $C^9H^{13}Cl$. Traité par la potasse alcoolique, ce corps régénère la phorone.

L'acide azotique donne avec la phorone une résine nitrogénée ana-

logue à celle qu'on obtient avec l'acétone. L'amalgame de sodium réduit la phorone en formant une résine. Le chlorure de zinc et l'acide phosphorique anhydre la détruisent.

En terminant, l'auteur donne quelques formules de constitution pour les corps qu'il a étudiés. Il représente de la manière suivante le mode de formation de l'oxyde de mésityle :

$$\underset{\text{Acétone.}}{2\,{}^{CH^3}_{CH^3}\!>C=O} = \underset{\text{Oxyde de mésityle.}}{{}^{CH^3}_{CH^3}\!>C<{}^{CH^2}_{CH^2}\!>C=O} + H^2O.$$

L'eau se forme aux dépens de H^2 pris dans les deux groupes méthyliques de l'acétone, et qui se combinent avec l'oxygène uni au carbone. La phorone se forme par un procédé analogue et peut être représentée par la formule

$${}^{CH^3}_{CH^3}\!>C<{}^{CH^2}_{CH^2}\!>C<{}^{CH^2}_{CH^2}\!>C=O.$$

La phorone, en perdant de l'eau, se convertit en mésitylène :

$$\cdots<{}^{CH^2}_{CH^2}\!>C<{}^{CH^2}_{CH^2}\!>C<{}^{CH^2}_{CH^2}\!>C<\cdots$$

Les lignes ponctuées indiquent ici une chaîne fermée.

L'atome du carbone, qui est seul à droite, s'attache par 2 atomicités aux deux groupes CH^2 de gauche.

Synthèse de quelques corps organiques, par M. L. CARIUS (1).

L'auteur annonce, dans ce Mémoire, avoir effectué des additions d'acide chloreux $ClHO^2$ analogues à celles qu'il a fait connaître pour l'acide hypochloreux. On ne connaît pas l'acide chloreux hydraté, mais une solution de Cl^2O^3 dans l'eau se comporte comme cet acide.

Pour réaliser l'addition de l'acide chloreux à la benzine, on peut se contenter de traiter ce corps par un mélange d'acide sulfurique étendu et de chlorate de potasse. L'acide chlorique mis en liberté est réduit par une portion de la benzine, qui semble se convertir, par

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 317. [Nouv. sér., t. LXIV.] Décembre 1866.

cette oxydation, en acide benzénique, et l'acide chloreux, ainsi formé, s'ajoute au reste de la benzine pour former un produit chloré

$$C^6H^7Cl^3O^5.$$

Ce dernier est extrait par l'éther de la liqueur aqueuse.

Il est acide et forme des sels qui sont très-instables. Les trois molécules de chlore qu'il renferme peuvent, par l'action de l'eau, être remplacées par trois molécules d'oxhydryle :

$$C^6H^7Cl^3O^5 + 3H^2O = C^6H^{10}O^8 + 3ClH.$$

L'acide $C^6H^{10}O^8$, ainsi formé, cristallise en prismes ou en tables incolores appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique. Il est isomérique (probablement métamérique) avec les acides mucique et saccharique, dont il se distingue par la forme cristalline, par la solubilité, par la basicité. Il renferme 3 atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par des métaux. Ses sels renferment

$$C^6H^7Me^3O^8.$$

Ceux de baryum, de calcium et d'argent cristallisent bien.

Traité par le zinc, le chlorure primitif $C^6H^7Cl^3O^5$ échange 3 atomes de chlore contre 3 atomes d'hydrogène pour former un corps

$$C^6H^{10}O^5$$

qui ne possède pas nettement le caractère d'un acide.

Sur une nouvelle synthèse de l'acide formique, par M. CHAPMAN (1).

Une solution aqueuse d'acide permanganique, en oxydant le charbon, produit de l'acide formique. Du noir de fumée a été traité par une solution de permaganate de potasse acidulée d'une quantité équivalente d'acide sulfurique, qui a été portée à l'ébullition; après quelques heures, la liqueur est devenue brune et a donné, par sa distillation avec quelques gouttes d'acide sulfurique, un produit acide que l'on a condensé ; il réduisait l'azotate d'argent ammoniacal. Le noir de fumée pouvant renfermer des substances hydrogénées, l'auteur a opéré sur du charbon provenant de la décomposition du sulfure de carbone par le sodium. Le résultat a été le même. Pour s'assurer que c'était bien de l'acide formique qui se produisait, on a fait une série d'opérations sur du noir de fumée purifié, et on a transformé

(1) *Chemical Soc. Journ.*, t. v, p. 133. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 240.

le produit distillé en sel de baryte, que l'analyse a démontré être du formiate. Pour que l'opération réussisse, il faut que la quantité d'acide sulfurique ajouté soit exactement suffisante pour déplacer l'acide permanganique du permanganate employé; un excès d'acide empêcherait la production de l'acide formique; il vaut mieux avoir un très-faible excès de permanganate.

Sur l'acide benzénique, par M. L. CARIUS (1).

L'auteur a décrit, dans une précédente communication, l'homologue inférieur de l'acide benzoïque, qu'il nomme acide *benzénique*. Il l'a obtenu par l'action de la potasse sur le chlorure $C^6H^9Cl^3O^3$, formé par l'addition directe de l'acide hypochloreux à la benzine. Aujourd'hui, il annonce que ce chlorure brut cède à une solution étendue de carbonate de soude une petite quantité de cet acide benzénique. Dans la supposition que ce dernier résulte de l'oxydation de la benzine sous l'influence de l'acide hypochloreux, il a essayé d'obtenir le même acide en soumettant la benzine à l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse. Par un traitement approprié, il est parvenu, en effet, à obtenir une petite quantité d'un acide qui se comportait comme l'acide benzénique précédemment décrit; mais l'auteur n'a pas réussi à l'obtenir pur, et il pense que les réactions décrites ne permettent pas encore une conclusion définitive et certaine à l'égard de l'acide benzénique.

Sur l'acide mellitique, par M. Ad. BAEYER (2).

Il résulte d'un travail publié par M. Scheibler que l'acide mellitique est un acide sexbasique et possède la composition d'une benzine dans laquelle 6 atomes d'hydrogène seraient remplacés par du carboxyle CO^2H (3):

C^6H^6	$C^6(CO^2H)^6$
Benzine.	Acide mellitique.

L'expérience vérifie cette prévision. Lorsqu'on chauffe l'acide mellitique avec de la chaux, il se dédouble entièrement en acide carbonique et en benzine. Mais on réussit aussi à séparer successivement les six

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 322. [Nouv. sér., t. LXIV.] Décembre 1866.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 271. [Nouv. sér., t. LXV.] Février 1867.

(3) $C = 12$; $O = 16$; $H = 1$.

molécules d'acide carbonique. En effet, lorsqu'on met en contact l'acide mellitique avec de l'amalgame de sodium, il fixe H^6 et se convertit en un acide sexbasique $C^6H^6(CO^2H)^6$.

Ce dernier, chauffé avec de l'acide sulfurique, se convertit en un acide tétrabasique $C^6H^2(CO^2H)^4$. Sur celui-ci on parvient à fixer H^4. A son tour, l'acide ainsi formé perd de l'acide carbonique lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique, et l'on obtient, comme dernier terme, de l'acide benzoïque.

Ces acides appartiennent aux deux séries suivantes, dans lesquelles les termes déjà découverts ont été marqués d'un astérisque :

*$C^6(CO^2H)^6$,	*$C^6H^6(CO^2H)^6$,
$C^6H(CO^2H)^5$,	
*$C^6H^2(CO^2H)^4$,	$C^6H^6(CO^2H)^4$,
$C^6H^3(CO^2H)^3$,	
$C^6H^4(CO^2H)^2$,	$C^6H^6(CO^2H)^2$.
*$C^6H^5(CO^2H)$.	

Il est probable qu'on réussira à obtenir les autres termes avec l'acide mellitique.

Synthèse de la neurine, par M. Ad. BAEYER (1).

La neurine résulte, comme on sait, du dédoublement du protagon sous l'influence de la baryte. Le sel de platine se dépose, par l'évaporation dans le vide, sous la forme de gros cristaux prismatiques jaunes. L'alcool précipite de la solution aqueuse des cristaux grenus, et l'eau mère alcoolique en laisse déposer de nouvelles quantités. Ces différentes portions de sel platinique ne donnent point à l'analyse des résultats concordants. Les nombres sont plus ou moins rapprochés des formules suivantes (2) :

$AzC^5H^{14}OCl,PtCl^2$.
$AzC^5H^{12}Cl,PtCl^2$.
$AzC^5H^{14}Cl,PtCl^2$ (formule de M. Liebreich).

Une étude approfondie de la neurine a démontré à l'auteur que cette substance constitue probablement, à l'état brut, un mélange de deux bases dont les sels platiniques possèdent la constitution exprimée par les formules 1 et 2.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 306. [Nouv. sér., t. LXIV.] Décembre 1866.

(2) $C = 12$; $O = 16$; $Cl = 35,5$; $H = 1$.

Lorsqu'on chauffe une solution concentrée de chlorhydrate de neurine avec plusieurs fois son volume d'acide iodhydrique concentré et une petite quantité de phosphore amorphe, pendant plusieurs heures, de 120 à 150°, on obtient, par le refroidissement, une quantité notable de cristaux prismatiques, incolores, volumineux, qui renferment $AzC^5H^{13}I^2$. Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante.

La potasse précipite de la solution aqueuse des flocons qui deviennent cristallins.

Lorsqu'on fait digérer cette solution avec du chlorure d'argent, 1 atome d'iode est échangé contre du chlore. La solution séparée de l'iodure d'argent donne, avec le chlorure de platine, un sel double

$$AzC^5H^{13}ICl,PtCl^2$$

peu soluble dans l'eau.

Mise en digestion à chaud avec de l'oxyde d'argent, la combinaison iodée perd les 2 atomes d'iode et se convertit en une base dont le sel de platine, soluble dans l'eau, se comporte comme le chloroplatinate de neurine. Ce sel de platine a donné à l'analyse des nombres constants répondant à la formule

$$Az^2C^{10}H^{26}OCl^2,Pt^2Cl^4.$$

Les réactions qui viennent d'être décrites s'accordent, en tous points, avec celles d'un corps que M. Hofmann a obtenu en traitant une solution aqueuse alcoolique de triméthylamine par le bromure d'éthylène. Il se forme, par addition directe des deux corps, un bromure $AzC^5H^{13}Br^2$ qui est analogue à la combinaison diiodée de neurine décrite plus haut. L'azotate d'argent ne précipite de la solution alcoolique de ce corps que la moitié du brome. La liqueur filtrée fournit, par l'addition du chlorure de platine, un sel double $AzC^5H^{13}BrCl,PtCl^2$ qui correspond au chloroplatinate iodé décrit plus haut. Lorsqu'on traite le dibromure de M. Hofmann par l'oxyde d'argent, on lui enlève tout son brome et l'on obtient une base qui possède toutes les propriétés de la neurine.

Le bromure $AzC^5H^{13}Br^2$ ayant été décomposé par l'oxyde d'argent, la base libre a été chauffée avec l'acide iodhydrique en excès. Par le refroidissement, on a obtenu des cristaux identiques avec le corps $AzC^5H^{13}I^2$ décrit plus haut et dérivant de la neurine.

Ce corps iodé représente l'iodure de triméthyl-iodéthylammonium

$$\left.\begin{matrix}(CH^3)^3\\ C^2H^4I\end{matrix}\right\}Az,I.$$

La neurine est donc, ou bien l'hydrate de triméthyl-vinylammonium,

$$\left.\begin{matrix}(CH^3)^3\\ C^2H^3\end{matrix}\right\}Az,OH,$$

ou bien l'hydrate de triméthyl-oxéthylammonium,

$$\left.\begin{matrix}(CH^3)^3\\ C^2H^5O\end{matrix}\right\}Az,OH,$$

ou bien encore un mélange des deux.

Sur l'identité de la choline et de la neurine, par M. W. DYBKOWSKY (1).

La choline est la base que M. Strecker a extraite de la bile du porc et qui existe aussi dans la bile de bœuf; elle renferme $C^5H^{13}AzO$ (2) et a la même composition que la monoxamylénamine $C^5H^{10}O,AzH^3$ (Würtz). La neurine est une base provenant du dédoublement d'un des principes du cerveau, le *protagon*. M. Liebreich (3) a assigné à cette base, d'après l'analyse de son chloroplatinate, la formule $C^5H^{13}Az$, qui diffère de celle de la choline par O en moins.

L'auteur a quelque peu abrégé la préparation de ces deux bases. Pour obtenir la choline, il a précipité par l'éther la solution alcoolique de la bile desséchée, puis il a évaporé la liqueur éthérée-alcoolique et a fait bouillir le résidu avec de la baryte; après 12 à 24 heures d'ébullition, il a saturé l'excès de baryte par l'acide carbonique, filtré et évaporé à un petit volume; ce liquide a été ensuite précipité par l'alcool absolu, et la solution alcoolique, ayant une réaction alcaline, neutralisée par HCl, a donné un précipité cristallin de taurine dont la séparation est favorisée par l'addition de l'éther. Enfin les eaux mères de cette taurine donnent avec le chlorure de platine un précipité floconneux amorphe de chloroplatinate de choline qu'on peut faire cristalliser de nouveau dans l'eau en lamelles d'un rouge orangé, toujours mélangées de cristaux octaédriques qui constituent un produit de décomposition; ces derniers sont peu solubles dans l'eau froide et peuvent par là être séparés en grande partie du sel de choline.

Quant à la neurine, elle a été extraite de cerveaux frais de bœuf; ceux-ci, ayant été broyés, tamisés et additionnés d'eau, ont été traités par l'éther, puis la liqueur éthérée jaune, ayant été séparée, a été dis-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. c, p. 153 (1867), n° 3.

(2) Voy. *Répertoire de Chimie pure*, t. v, p. 159 (1863).

(3) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 401 (1865).

tillée, et le produit porté à l'ébullition avec de l'eau de baryte ; à partir de ce point de l'opération, l'extraction a été continuée comme pour la préparation de la choline, et les cristaux de chloroplatinate de neurine, obtenus facilement, étaient tout à fait semblables à ceux du chloroplatinate de choline et accompagnés comme ceux-ci de cristaux octaédriques provenant d'une décomposition partielle. La formule du chloroplatinate de neurine est :

$$C^5H^{13}AzO,HCl,PtCl^2;$$

elle est la même que celle du chloroplatinate de choline dont l'auteur a aussi refait l'analyse. Ces résultats s'accordent parfaitement avec les nombres de M. Strecker, mais ils s'éloignent de ceux de M. Liebreich, qui n'avait probablement pas obtenu un produit pur. M. Baeyer, qui a publié récemment un travail sur la neurine, ne paraît pas non plus avoir obtenu cette base à l'état de pureté.

Les chloroplatinates de choline et de neurine cristallisent tous deux dans le même système. D'après les mesures de M. Naumann, leur forme appartient au système rhomboïdal, avec des angles identiques et le même rapport des axes ; les combinaisons des faces seulement sont différentes.

La choline n'existe pas toute formée dans la bile ; elle provient sans doute du dédoublement, produit par la baryte, du protagon, qui est probablement un principe général de l'économie animale (1).

Recherches sur l'hématoïdine, par **M. KOLM** (2).

On considère généralement l'hématoïdine comme identique avec la bilirubine, matière colorante de la bile découverte par M. Staedeler ; leurs caractères pourtant sont loin d'être les mêmes. L'auteur a extrait l'hématoïdine des corpuscules jaunes et rouges de l'ovaire de la vache ; ces corpuscules, qui sont rouges lorsqu'ils sont anciens, renferment quelquefois de l'hématoïdine cristallisée reconnaissable au microscope. Pour extraire l'hématoïdine de ces corpuscules, on les broie avec du verre pilé, et on les traite par du chloroforme, en agitant fréquemment ; après quel-

(1) Ce travail ne change rien aux résultats généraux auxquels est arrivé M. Liebreich. Si la composition de la neurine n'est pas absolument celle qu'il a indiquée, il a toujours fait voir que ce principe est un produit de dédoublement d'une substance qu'il a découverte dans le cerveau et qu'il a nommée protagon ; ce principe paraît exister non-seulement dans le cerveau, mais encore dans d'autres organes et dans le sang. M. L. Hermann a démontré sa présence dans ce liquide (*Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 484 (1866). Si réellement la neurine et la choline sont identiques, il est évident que cette dernière provient du protagon contenu dans la bile. Ed. W.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. C, p. 142 (1867), n° 3.

ques jours, on filtre et l'on abandonne la solution jaune à l'évaporation; il reste ainsi une masse grasse, d'un jaune rougeâtre, dans laquelle il se forme, au bout de quelques jours, des cristaux d'hématoïdine en même temps que le tout se décolore sensiblement; l'hématoïdine apparaît alors sous le microscope en lames triangulaires présentant une arête convexe; souvent ces cristaux sont associés deux à deux par leur face convexe et forment alors des rhomboèdres, lorsque les deux faces courbes empiètent complétement l'une sur l'autre. En même temps, on remarque des globules graisseux et des cristaux de cholestérine. L'hématoïdine est rouge par transparence et d'un vert de cantharide par réflexion. Pour l'isoler, ce qui n'a pas lieu sans pertes notables, on enlève d'abord les corps gras liquides par l'alcool absolu, puis on traite le résidu par une petite quantité d'éther qui dissout la graisse et un peu d'hématoïdine, en formant une bouillie cristalline que l'on filtre, qu'on lave avec quelques gouttes d'éther et qu'on enferme finalement entre deux plaques de verre.

Ainsi préparée, l'hématoïdine ressemble à l'acide chromique et n'a plus les reflets de cantharide; cela vient de ce que ces cristaux sont rougis par l'éther, comme le montre l'examen microscopique. Traitée sur le porte-objet du microscope par une goutte d'acide azotique renfermant AzO^4, elle devient momentanément bleue, puis jaune.

Le chloroforme dissout l'hématoïdine en se colorant en jaune d'or; le sulfure de carbone la dissout avec une couleur rouge de feu; l'éther anhydre la dissout moins bien; l'alcool, l'eau, l'ammoniaque, la soude, les acides non oxydants, l'acide acétique étendu, ne la dissolvent pas; l'acide acétique cristallisable la dissout à chaud avec une coloration jaune. Cette solution se colore en bleu par les vapeurs nitreuses, puis se décolore tout à fait. Traitées de même, les solutions dans l'éther ou dans le chloroforme ne se colorent pas en bleu et ne présentent pas non plus les changements de couleur de la bilirubine; elles se décolorent simplement.

La bilirubine et l'hématoïdine diffèrent également par leur forme et par leur caractère chimique; la première a des tendances acides, la seconde est tout à fait indifférente. La bilirubine est insoluble dans l'éther et soluble dans les alcalis; l'hématoïdine est soluble dans l'éther, insoluble dans les alcalis. Enfin, la bilirubine présente des changements de couleur très-remarquables par l'action de l'acide azotique chargé de vapeurs nitreuses, tandis que l'hématoïdine devient seulement momentanément bleue. Cette réaction peut servir à reconnaître l'hématoïdine.

Sur la matière colorante du jaune d'œuf, par M. STAEDELER (1).

Le jaune d'œuf non coagulé, agité avec de l'éther, lui cède la matière colorante et la graisse; le résidu de l'évaporation se colore en bleu verdâtre au contact de l'acide azotique contenant AzO^4. Si l'on saponifie cette graisse en partie par la soude, l'éther lui enlève toute la matière colorante, ce qui indique l'absence de la matière colorante de la bile, car la bilirubine unie à la soude est insoluble dans l'éther. La matière qu'abandonne ensuite l'éther présente tous les caractères de l'hématoïdine mélangée de matières grasses et extraite de l'ovaire; il est probable que ces deux matières colorantes sont, ou identiques, ou très-rapprochées; mais, jusqu'à présent, l'auteur n'a pas observé la cristallisation de la matière colorante du jaune d'œuf; la matière grasse qui l'accompagne devient peu à peu très-visqueuse et c'est ce qui empêche probablement la cristallisation.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur la composition chimique de la boue des rues de Londres, par M. LETHEBY (2).

L'humidité de la boue est nécessairement très-variable, suivant les circonstances atmosphériques; elle est rarement au-dessous de 35,3 p. %. En temps ordinaire, elle s'élève à 48,5 p. %, et par les temps humides, à 70 et même 90 p. %.

La boue ayant été desséchée à 130 ou 148°, on a trouvé, pour les proportions relatives de matières organiques et de substances minérales, les nombres suivants, qu'on a mis en regard des résultats fournis par les fumiers de cheval et de ferme, également bien desséchés.

	Fumier de cheval.	Fumier de ferme.	Boues de rues pavées. Maximum.	Minimum.	Moyenne.
Matière organique	82,7	69,9	58,2	20,5	47,2
— minérale	17,3	30,1	41,8	79,5	52,8

La plus forte proportion relative de substances minérales se rencontre

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. c, p. 148 (1867), n° 3.
(2) *Chemical New's*, n° 393, juin 1867, p. 307.

dans les boues par un temps humide, où l'usure des pierres et celle du fer, soit des roues, soit des chevaux, est la plus considérable.

Elle peut alors s'élever jusqu'à 79 p. $^0/_0$ de la boue, tandis que, par un temps sec, elle n'atteint que 42 p. $^0/_0$.

Les cendres résultant de l'incinération de la boue sont d'un rouge foncé indiquant la forte proportion de fer qu'elles contiennent.

Dans les rues pavées en bois, la proportion de matière organique est naturellement plus forte. Elle s'élève en moyenne à 60 p. $^0/_0$. Mais les cendres n'en sont pas moins très-ferrugineuses.

Dans ces boues, les principes minéraux sont tellement divisés qu'ils sont facilement entraînés par l'eau et ne peuvent facilement se déposer, même dans des égouts où le courant est très-modéré. E. K.

Sur la préparation du caramel, par **M. T. SHERLOCK** (1).

Le caramel brun, employé comme matière colorante, peut être préparé de différentes manières au moyen du glucose, de la mélasse et du sucre de cannes. Le procédé suivant fournit un produit satisfaisant à toutes les exigences.

Dans une chaudière d'une contenance d'environ 91 litres, placée au-dessus d'un foyer, on verse 25 kilogr. de bon sucre brun ordinaire. C'est une mauvaise économie que d'employer un sucre de trop médiocre qualité. On allume le feu et l'on remue le sucre avec une spatule en fer à manche assez long, assez légère cependant pour être maniée facilement. Le sucre fond graduellement, en émettant des bouffées de vapeur, et se transforme en un liquide visqueux, d'une couleur brune. C'est la première phase de l'opération. Elle n'exige qu'une chaleur modérée et ne doit point être poussée trop rapidement. On active alors le feu, en remuant constamment et vivement. Le liquide devient plus fluide, se fonce en couleur et entre finalement en ébullition vive, en se boursouflant et s'élevant dans la chaudière. Tout le secret de la fabrication consiste dans l'exécution adroite de cette partie de l'opération. On laisse la masse monter jusqu'à mi-hauteur de la chaudière; à ce moment il faut ouvrir la porte du foyer, jeter de l'eau sur le combustible et enlever celui-ci le plus vite possible. Le brassage doit être continué vigoureusement avec la spatule, pour empêcher le liquide de déborder; l'extinction du feu exige le concours d'une seconde personne. Si l'on voulait simplement enlever le feu, sans l'éteindre préalablement avec de l'eau, il serait presque impossible d'em-

(1) *Chemical New's*, t. xv, nº 392, juin 1867, p. 282.

pêcher le sucre de continuer à monter et de passer par dessus les bords de la chaudière.

On continue à remuer, jusqu'à cessation de l'ébullition et jusqu'à ce que la masse d'un brun foncé repose tranquille au fond de la chaudière. En en laissant tomber quelques gouttes sur une plaque froide, elles doivent se solidifier en une masse cassante, d'une couleur brune et riche, ce qui est un indice du succès de l'opération. Il ne reste plus qu'à ajouter, avec précaution, suffisamment d'eau bouillante pour obtenir la consistance voulue.

Les premières portions d'eau doivent être versées par très-petites quantités à la fois. Tout en remuant, pour incorporer cette eau dans la masse, il faut se mettre à l'abri des projections qui peuvent avoir lieu, surtout au début. En effet, il y a d'abord dégagement brusque d'une quantité considérable de vapeur; mais au bout de fort peu de temps, à mesure qu'on ajoute plus d'eau (laquelle doit être toujours bouillante), ce dégagement de vapeur cesse et le reste de l'eau peut être versé sans inconvénient en plus grande abondance.

La couleur est demandée par le commerce, soit en extrait pâteux (utilisé par les selliers, corroyeurs, etc., pour teindre certaines espèces de cuirs), soit à l'état de liquide sirupeux plus ou moins épais (cette dernière forme est préférée pour colorer les vinaigres, les eaux-de-vie, certaines préparations culinaires, etc.). Les 25 kilogrammes de sucre doivent rendre au moins 27 kilogrammes d'extrait pâteux et proportionnellement plus de liquide sirupeux.

La couleur doit, après refroidissement, se dissoudre facilement dans l'eau et fournir une solution limpide d'un brun intense, et sans laisser de dépôt. Les insuccès sont dus soit à un défaut, soit à un excès de chaleur. Dans le premier cas, il reste du sucre imparfaitement caramélisé et la solution est d'un brun pâle; dans le second cas, la masse est noire, granuleuse et en grande partie insoluble dans l'eau. C'est alors une préparation manquée.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur la sursaturation des dissolutions salines,

(Deuxième note)

par M. LECOQ de BOISBAUDRAN (1).

J'ai eu l'honneur de communiquer à la Société les principaux résultats de mes recherches relatives à l'action de sels isomorphes cristallisés sur les six sulfates suivants à l'état de solutions sursaturées :

I. CuO,SO^3

II. FeO,SO^3
CbO,SO^3

III. ZnO,SO^3
MgO,SO^3
NiO,SO^3.

Je désire appeler maintenant l'attention bienveillante de la Société sur les faits que j'ai observés en faisant agir les mêmes sels isomorphes cristallisés sur des solutions sursaturées composées de deux sulfates.

Soient A et B ces sels ; s'ils appartiennent au même groupe, il est naturel de penser qu'un changement dans leurs proportions relatives ne fera pas varier la forme du type le plus stable ; c'est en effet ce qui arrive. Mais si, laissant de côté le type le plus stable, nous considérons les modifications secondaires que nous pouvons produire dans la liqueur sursaturée, il ne paraît peut-être plus aussi facile de prévoir ce qui arrivera, car les sels A et B, qui ont leurs types les plus stables identiques, peuvent différer quant à leurs autres modifications. Par exemple, le sulfate de nickel et le sulfate de zinc cristallisent ordinairement sous la même forme (orthorhombique), mais leurs deux autres types secondaires (tout en étant les mêmes) ne se correspondent plus ; le type clinorhombique à 7Aq étant plus stable que le type à 6Aq pour le sulfate de zinc, tandis que le contraire a lieu pour

(1) Voir la première partie dans ce volume, p. 3.

le sulfate de nickel. D'après cela, il est probable que lorsque le nickel dominera dans le mélange, le type à 6Aq sera plus stable que le type clinorhombique, et que ce dernier l'emportera à son tour lorsque le sel de zinc sera en excès. Pour un certain rapport de ces deux métaux, il devra y avoir égalité entre les stabilités des deux types secondaires. Ces suppositions se vérifient par l'expérience. Ainsi :

I. Un mélange de 1 partie sulfate de nickel et 2 1/2 parties sulfate de zinc donne successivement (en commençant par le type le moins stable) : 1° des cristaux à 6Aq, 2° des rhombes obliques (type sulfate de fer), 3° des aiguilles orthorhombiques.

II. Si l'on prend quantités égales des deux mêmes sels, l'ordre de stabilité devient : 1° clinorhombique, 2° cristaux à 6Aq, 3° aiguilles orthorhombiques.

III. Enfin avec des proportions convenables des deux sulfates on obtient simultanément, et avec une facilité sensiblement égale, les types à 6Aq et clinorhombique (1).

Ce que je viens de dire d'un mélange de sulfate de nickel et de sulfate de zinc est applicable à deux sels quelconques pris dans le même groupe.

Maintenant, cherchons à nous rendre compte de ce qui doit arriver à un mélange de deux sels A et B, appartenant à des groupes différents, c'est-à-dire dont les modifications les plus stables ne sont plus identiques.

Si l'un des sels est en grand excès, il est évident qu'il imposera son propre type. Mais si les quantités des deux sels sont comparables, quelle sera la forme dominante dans le mélange ? On peut supposer qu'alors les deux types principaux se forment avec une facilité égale ou presque égale ; ce premier cas est possible, mais il arrive souvent que le mélange se comporte tout autrement.

Le premier cas a lieu lorsque les deux sels ont leurs trois types identiques, l'ordre de stabilité de ces types variant seul ; par ex. : sulfate de cobalt et sulfates de zinc, de magnésie ou de nickel. On doit considérer ces quatre sels comme étant très-voisins les uns des autres, et ranger alors le sulfate de cobalt sur la limite des groupes Fe et Zn (2e et 3e). On rentre ainsi dans le cas déjà traité de deux sels appartenant à un même groupe.

(1) On peut dire alors que les poids des deux sels sont cristallogéniquement équivalents. On peut définir l'équivalent cristallogénique d'un sel par rapport à un autre sel donné et à deux modifications déterminées, « le poids de sel qu'il faut introduire dans le mélange pour que les deux types incompatibles puissent se déposer avec une égale facilité. »

Lorsque, sur les trois types du sel A isolé, il n'y en a que deux qui se retrouvent dans le sel B, on peut généralement obtenir quatre modifications cristallines successives dans la même liqueur, et souvent amener (par des mélanges en proportions convenables) les deux types communs à une stabilité sensiblement égale (1).

Enfin, lorsque la modification la plus stable de A ne fait pas partie des trois types de B (ce qui entraîne la réciprocité), il peut arriver qu'un des deux autres types secondaires, communs aux deux sels, devienne le plus stable de tous (2).

En changeant les proportions des sels, on fait, du reste, varier facilement l'ordre de stabilité des types, comme le démontrent les quelques expériences suivantes :

IV. Avec du sulfate de nickel contenant 1/10 environ de sulfate de cuivre, on obtient, en suivant toujours l'ordre croissant de stabilité : 1° des rhombes transparents (type sulfate de fer) ; 2° des cristaux à 6Aq (3) ; 3° des aiguilles (type sulfate de zinc) ; chacun de ces types détruit les précédents.

V. Avec 5 parties de sulfate de nickel et 1 partie de sulfate de cuivre, j'ai obtenu : 1° des cristaux à 6Aq ; 2° des rhombes (type fer) qui ont détruit les cristaux à 6Aq. Cependant, au bout de sept ou huit jours de repos, un ou deux petits cristaux d'un vert plus foncé se sont montrés à la surface des rhombes et se sont accrus régulièrement, bien que très-lentement, jusqu'à entière disparition du type sulfate de fer. Ces nouveaux cristaux étaient en pyramides à base carrée, tronquées parallèlement à leur base. L'analyse a fourni environ 5 et 2/3 éq. d'eau (4). Voilà donc le à type 6Aq (5) d'abord détruit par le type sulfate de fer, redevenu prédominant. J'ai observé en d'autres circonstances cette influence du temps sur la formation des types cristallins, et je compte y revenir plus tard.

(1) Si les deux types communs suivent le même ordre de stabilité dans les deux sels, on ne peut pas les égaliser en faisant varier les proportions dans le mélange.

(2) Rammelsberg parle d'un sel à 7Aq, isomorphe avec le sulfate de fer, et composé de sulfates de cuivre et de zinc. Il cite aussi des cristaux isomorphes du même sel de fer, et formés de sulfates de cuivre et de magnésie (*Handbuch der krystallographischen Chemie*).

(3) J'ai déjà fait observer que je n'avais pas encore terminé l'étude de ces cristaux.

(4) Je crois avoir poussé un peu trop loin la dessiccation de ces cristaux, car ils avaient commencé à s'effleurir très-légèrement.

(5) Je considère le type initial et le type final à 6Aq comme identiques; cependant, aussitôt que je le pourrai, je ne manquerai pas de faire de nouvelles expériences à ce sujet.

VI. Lorsque la quantité de sulfate de cuivre atteint environ 1/3 de la masse totale, le type fer paraît décidément être le plus stable; il détruit alors tous les autres, y compris celui à 7Aq orthorhombique et celui à 5Aq clinoédrique, types des sels constituants. Ce fait est d'autant plus remarquable que les sulfates de cuivre et de nickel isolés sont très-instables sous la modification clinorhombique.

VII. En employant 4 parties de sel de nickel et 3 parties de sel de cuivre, on obtient plusieurs types avec une facilité *presque* égale.

On peut ainsi produire *en même temps* des formes cristallines distinctes, en touchant le liquide avec plusieurs isomorphes à la fois. Chaque modification croît jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus sursaturée par rapport au type le moins stable (1); celui-ci commence alors à se redissoudre, tandis que les autres se développent; bientôt, un second type cesse à son tour de s'accroître, et il ne reste à la fin de l'expérience qu'une seule espèce de cristaux.

Dans le présent mélange, les aiguilles orthorhombiques sont assez promptement détruites par les rhombes du type fer; mais il faut plusieurs jours pour que ces derniers soient complétement transformés en cristaux clinoédriques, lesquels représentent le type le plus stable.

VIII. En employant des proportions convenables de sulfates de nickel et de cuivre, on peut encore obtenir, simultanément et avec une facilité presque égale, les types : sulfate de fer clinorhombique et sulfate de zinc orthorhombique, ou bien : 6Aq base carrée et sulfate de zinc orthorhombique. Dans cette dernière expérience, les isomorphes à ajouter se réduisent à du sulfate de nickel ordinaire (légèrement opaque), qui agit alors par les deux types cristallins qu'il renferme, et produit, soit des octaèdres carrés, soit des prismes orthorhombiques, soit ces deux formes en même temps, suivant les proportions de cuivre et de nickel contenues dans la liqueur.

IX. Enfin, dans less olutions où le cuivre domine, il peut se déposer : 1° des aiguilles du type sulfate de zinc; 2° des octaèdres carrés à 6Aq; 3° des cristaux clinorhombiques à 7Aq; 4° des cristaux clinoédriques ordinaires du sulfate de cuivre.

Les mélanges de nos autres sels de groupes différents donnent des résultats plus ou moins analogues à ceux obtenus avec les sulfates de cuivre et de nickel. Je ne citerai donc ici que les expériences suivantes.

X. Avec 7 parties de sulfate de cuivre et 5 parties de sulfate de zinc,

(1) Ou, ce qui revient au même, le plus soluble.

on obtient : 1° des aiguilles du type zinc ; 2° des octaèdres carrés ; 3° des rhombes type fer ; 4° des cristaux clinoédriques du type cuivre. Chacune de ces modifications détruit les précédentes.

XI. Une solution contenant 2 et 1/2 parties de sulfate de nickel et 1 partie de sulfate de fer peut produire : 1° des cristaux à 6Aq ; 2° des rhombes du type fer ; 3° des aiguilles du type zinc. Ces dernières sont les plus stables.

XII. Avec 2 parties de sel de fer et 3 parties de sel de nickel, l'ordre de stabilité devient : 1° cristaux à 6Aq ; 2° aiguilles type zinc ; 3° clinorhombique (type fer), qui détruit les deux autres.

Je crois pouvoir conclure, en m'appuyant sur les faits précédents et en dehors de toute idée théorique, qu'avec deux sels à l'état de mélange liquide, chacun conserve, *à peu de chose près*, ses propriétés cristallogéniques, et tend à produire les mêmes types cristallins que s'il était isolé.

Lorsque les deux sels peuvent produire ainsi, chacun de leur côté, des types communs, on comprend que ces tendances combinées puissent surpasser les tendances isolées des types qui n'existent que chez un des deux sels, comme cela arrive dans le cas du mélange de sulfate de nickel et de sulfate de cuivre pour lequel on a

CuO,SO^3.	Types.	NiO,SO^3.
Très-puissant	Clinoédrique	Nul
Puissant	Clinorhombique	Assez faible
Faible	Base carrée	Assez puissant
Nul	Orthorhombique	Puissant.

Cette remarque est la clef de la loi de formation des différents types cristallins dans les mélanges salins (1), et permet de les déterminer d'avance lorsqu'on connaît l'ordre de stabilité des modifications dans les sels isolés.

En examinant le tableau de nos sulfates

I.	CuO,SO^3	clinoédrique
II.	FeO,SO^3	clinorhombique
	CoO,SO^3	—
III.	ZnO,SO^3	orthorhombique
	MgO,SO^3	—
	NiO,SO^3	—

on remarque bien vite que les deux types secondaires de chaque sel isolé sont identiques aux types principaux des groupes voisins.

Le cobalt semblerait faire exception, mais si l'on considère l'ensem-

(1) Si l'acide n'était pas le même dans les deux sels, il y aurait de doubles décompositions dont il faudrait tenir compte.

ble de ses propriétés cristallogéniques et non plus sa modification la plus stable à 15 ou 20°, il vient se ranger dans le troisième groupe (ou, si l'on veut, sur la limite du deuxième et du troisième).

Le cuivre, dont le sulfate peut cristalliser en octaèdres carrés, devrait se rapprocher du nickel; mais comme le sulfate de celui-ci ne revêt pas la forme clinoédrique, il en résulte que, dans une classification complète, il doit y avoir un type commun intermédiaire entre ces deux sels. Les cristaux à 6Aq remplissent cette fonction.

On pourrait représenter assez bien les faits par une figure composée d'un cercle divisé en 4 secteurs correspondant chacun à l'un des types cristallins : 1° *clinoédrique*; 2° *clinorhombique*; 3° *orthorhombique*; 4° *base carrée*. Le 4° type serait ainsi voisin du premier. Dans chaque secteur (A) on inscrirait la formule des sels dont le type le plus stable serait celui indiqué pour ce secteur; les types indiqués pour les deux secteurs *voisins* seraient les types secondaires de ces mêmes sels, et le secteur opposé contiendrait le type sous lequel je n'ai pas réussi à obtenir les sels du secteur (A).

On peut ainsi se rendre compte du résultat du mélange de deux sels de groupes différents. On verrait que le cobalt, tout en faisant partie du deuxième groupe, quant à son type principal, semble appartenir au troisième quant à l'ensemble de ses types.

Il ne serait pas impossible qu'une étude attentive du type cobalt à 6Aq permît de faire disparaître cette anomalie. Je m'en occupe.

Il faudrait de même modifier la figure si on voulait considérer tous les types sous lesquels nos sulfates peuvent se présenter à 4Aq, etc.

On peut dès à présent appliquer les notions précédentes à l'analyse qualitative de quelques mélanges salins, en les faisant agir sur diverses solutions sursaturées (1). Cette méthode possède, outre une grande sensibilité, le précieux avantage d'indiquer *la forme cristalline* et *le degré d'hydratation* de parcelles très-ténues ou disséminées dans une masse considérable de corps étrangers.

(1) *Si ma mémoire ne me trompe pas*, l'idée d'appliquer les phénomènes de sursaturation à l'analyse qualitative, a été exprimée pour la première fois par M. Violette. Mais, à cette époque, les faits observés étaient encore trop peu nombreux et trop peu certains pour pouvoir former la base d'une méthode applicable.

On conçoit aussi qu'une telle méthode serait bien incomplète si on n'y tenait compte que des modifications les plus stables des sels pris à une certaine température. En employant au contraire les réactions si variées des types secondaires, et se servant pour cela de solutions sursaturées préparées avec divers sels *en différentes proportions*, on peut obtenir des résultats bien plus étendus et plus concluants. Je m'estimerai heureux si mes recherches peuvent contribuer pour quelque chose à l'établissement d'une méthode analytique qui offre un avenir si brillant.

De semblables déterminations seraient complétement impossibles avec les anciens procédés. De plus, les faits que je viens d'exposer ne sont pas particuliers à une seule famille cristalline, ils sont généraux, et lorsqu'on aura étudié à ce point de vue les principaux sels connus, il est permis d'espérer qu'on obtiendra une méthode analytique complète, d'une sensibilité comparable à celle de l'analyse spectrale, et permettant d'entreprendre des recherches d'un ordre tout nouveau.

Sur la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire, par M. G. LEMOINE.

Lorsqu'on cherche à déterminer à quel état allotropique le phosphore entre dans ses combinaisons, on est amené à déterminer avec précision la température et les autres conditions dans lesquelles le phosphore rouge peut passer de nouveau à l'état de phosphore ordinaire.

Des expériences faites en laissant un libre accès à la pression atmosphérique m'ont montré d'abord que cette transformation ne s'accomplit encore que très-lentement à des températures bien supérieures à 290°.

1° C'est ainsi que, lorsqu'on chauffe un mélange de phosphore rouge et de sesquisulfure de phosphore, on peut recueillir tout le sesquisulfure avant qu'une portion bien notable du corps simple n'ait passé à la distillation. Le sesquisulfure bout vers 410° ou 420°; à cette température, la transformation dont il s'agit est donc encore d'une extrême lenteur.

2° De même, lorsqu'on chauffe du phosphore rouge dans un tube recourbé à la manière d'un appareil de distillation et plongé au milieu de la vapeur de soufre, à 447°, la transformation s'accomplit, mais si lentement qu'au bout de 3 heures et demie, les 2/3 environ du phosphore rouge peuvent encore rester inaltérés.

3° Dans un bain d'alliage chauffé vers 500°, le changement d'état allotropique ne se fait encore que peu rapidement.

Quel est le caractère, quelles sont les lois de cette transformation ? Pourrait-on comparer ce phénomène à celui de la dissociation, et admettre ainsi l'existence d'une tension maximum que ne saurait dépasser la vapeur de phosphore ordinaire régénéré?

Telles étaient les questions qu'avaient soulevées pour moi les expériences décrites plus haut, lorsque arriva à ma connaissance le remar-

quable travail publié par M. Hittorf (1). Voici le résumé des résultats qu'il a obtenus :

1° La transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire, ou la transformation inverse, ont toutes deux, pour chaque température, une certaine limite exprimée par une tension maximum de vapeur de phosphore. Ainsi, lorsqu'on chauffe du phosphore rouge à 447°, la quantité de phosphore ordinaire régénérée correspond, au bout de 3 heures comme au bout de 1/2 heure, à un même nombre de 4gr,5 pour chaque litre du volume offert à la production de la vapeur.

2° Cette tension maximum serait différente selon qu'on emploierait comme point de départ le phosphore rouge, le phosphore ordinaire, ou un troisième état allotropique découvert par M. Hittorf et appelé par lui phosphore métallique cristallin. Ainsi à 447°, les nombres trouvés par M. Hittorf correspondent :

Avec le phosphore métallique, à 2gr,6 de phosphore ordinaire régénéré par litre;

Avec le phosphore rouge, à 4gr,5 de phosphore ordinaire régénéré par litre;

Avec le phosphore ordinaire, à 6gr,0 de phosphore ordinaire persistant par litre.

Malgré l'importance du travail de M. Hittorf, le sujet a besoin d'être, s'il est possible, approfondi encore davantage.

Mes recherches quantitatives se sont jusqu'ici bornées à l'étude de la transformation en phosphore ordinaire, à cause des difficultés que présente l'étude du cas inverse. J'ai, en outre, toujours employé une même température de 447°, qui est celle de l'ébullition du soufre. J'ai cherché seulement à faire varier diverses circonstances expérimentales propres à éclairer le caractère du changement d'état allotropique. Voici en quelques mots comment j'opère:

Le phosphore rouge du commerce est traité à plusieurs reprises par le sulfure de carbone bouillant; ce dissolvant étant chassé vers 200°, la matière est reprise par l'eau pour la débarrasser autant que possible des produits d'oxydation. Le phosphore rouge, ainsi purifié, est desséché de nouveau vers 200° dans un courant d'acide carbonique sec; on en introduit des poids connus dans des ballons bien secs pleins d'acide carbonique. On fait ensuite le vide dans ces ballons en les maintenant

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXVI, p. 97 (1867) et *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V., p. 426 (1866).

à une température d'environ 250°; cette haute température, insuffisante pour modifier l'état allotropique du corps simple, assure la dessiccation du phosphore rouge qui retient obstinément des traces d'eau. Les ballons, vides d'air, sont remplis d'azote sec et on les ferme, pleins de ce gaz, après avoir déterminé la température et la pression; ces deux éléments permettent de calculer la tension de l'azote à 447°. — Après ces opérations préliminaires, chaque ballon est chauffé isolément, pendant *huit heures consécutives*, à 447°, au moyen de l'appareil employé par M. H. Deville pour prendre les densités de vapeur à la température d'ébullition du soufre. Aussitôt après avoir éteint les becs de gaz, on verse de l'eau chaude sur l'appareil de manière à assurer son refroidissement brusque. Le ballon, retiré de la marmite, est ouvert ensuite sur du sulfure de carbone pur et sec, et on effectue, au moyen de ce dissolvant, la séparation des deux états allotropiques du phosphore.

I. En supposant que la transformation du phosphore rouge soit limitée par l'existence d'une tension maximum, on pourrait se demander si cette tension est indépendante de la grandeur de la pression d'une atmosphère de gaz inerte. C'est, pour la vaporisation des liquides, la loi de Gay-Lussac, confirmée par M. Regnault, au moins pour le cas théorique où l'on néglige l'influence hygroscopique des parois.

J'ai donc d'abord cherché à répéter les expériences de M. Hittorf en opérant, non plus comme lui dans le vide à peu près complet, mais dans des atmosphères d'azote à des pressions plus ou moins fortes. On est malheureusement limité dans ces expériences par le peu de résistance du verre à la pression vers une température de 440°. J'ai successivement fait usage, à 447°, de pressions comprises, d'une part entre 1/20 et 1/10 d'atmosphère, d'autre part entre 9/10 et 1 atmosphère.

Dans les deux cas, toutes choses étant égales d'ailleurs, les résultats ont été sensiblement les mêmes. La pression du gaz inerte n'a donc qu'une influence ou nulle, ou tout au moins assez faible, sur le poids par litre du phosphore régénéré à l'état ordinaire.

II. J'ai cherché également à étudier ce qui se passe lorsqu'on prend non plus un grand excès, mais des quantités relativement faibles de phosphore rouge. Si, en effet, il y a lieu de comparer la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire à la volatilisation d'un corps unique, on devrait pouvoir, en prenant de petites quantités de matière, obtenir une transformation complète. Or, lorsqu'on diminue la quantité de phosphore rouge employée, la quantité de phosphore ordinaire régénéré, par litre, diminue également; par exemple, dans

un ballon de 621^{c.c.}, 1^{gr},136 de phosphore rouge laissent plus de 1/4 de ce poids non transformé en phosphore ordinaire.

En d'autres termes, la régénération du phosphore ordinaire, en partant du phosphore rouge, ne pourrait plus, ce me semble, être comparée à la volatilisation d'un corps unique; les choses paraîtraient se passer comme dans le cas de la volatilisation d'un mélange de plusieurs corps inégalement volatils, chacun de ces corps conservant dans la volatilisation sa tension de vapeur propre.

J'espère pouvoir rendre plus complètes et plus rigoureuses les expériences dont je viens de donner un premier aperçu; j'ai seulement voulu aujourd'hui prendre date pour un travail commencé depuis longtemps déjà. L'importance théorique du sujet fait désirer la solution des nombreuses difficultés qu'il présente.

Les premières recherches qui font l'objet de cette note ont été commencées à Rennes, dans le laboratoire de M. Malaguti; elles ont été poursuivies à Paris, à l'École polytechnique, dans le laboratoire de M. Frémy.

Sur les radicaux organiques, par M. le Dr. BOURGOIN.
(Note adressée par l'auteur.)

Dans la dernière séance de la Société chimique (19 juillet, p. 3 de ce volume), M. Bourgoin a présenté quelques observations à la suite d'une communication faite par M. Lieben sur la constitution de l'éther monochloré découvert par ce chimiste, et a discuté quelques-unes des vues théoriques exposées par l'auteur de cette communication (1).

M. Bourgoin pense que l'admission de l'existence des radicaux organiques au sein des composés est une hypothèse gratuite, et par suite inutile. S'appuyant sur des expériences inédites, qu'il se propose de communiquer prochainement à la Société, il énonce les propositions suivantes :

1° Le méthyle, l'éthyle, même doublés, n'existent pas; en d'autres termes, le méthyle, par exemple, est identique avec l'hydrure d'éthylène, ainsi que l'avait déjà dit Gerhardt et ainsi que les expériences de M. Schorlemmer l'avaient fait pressentir.

2° Si l'acide formique n'est que de l'acide acétique dans lequel le radical $ЄH^3$ est remplacé par de l'hydrogène, comme l'enseigne la

(1) M. Lieben, qui avait d'abord annoncé une note rédigée, ne l'a pas remise. Nous croyons devoir néanmoins insérer la plus grande partie de la note envoyée par M. Bourgoin, parce qu'elle invoque quelques faits pour lesquels l'auteur peut désirer prendre date. (*Secrétaire.*)

théorie atomique, il semblerait que l'hydrogène du radical formyle ainsi imaginé devrait se comporter comme le méthyle, c'est-à-dire se rendre au pôle positif; or, l'expérience démontre que, dans l'électrolyse de l'acide formique, il ne se rend pas d'hydrogène au pôle positif, tandis qu'on y recueille de l'acide carbonique pur.

3° Si le radical CH^3 doit être admis dans l'acide acétique et se doubler réellement au moment où il est mis en liberté, il semblerait qu'en électrolysant une solution concentrée et faite à équivalents égaux de formiate et d'acétate, on devrait obtenir non-seulement du méthyle et de l'hydrogène, mais encore du formène en quantité plus ou moins grande, d'après l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}COCH^3\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}COH\\ H\end{matrix}\right\}O = \left[2CO^2 + \begin{matrix}CH^3\\ H\end{matrix}\right]^{+} + \left(H^2\right)^{-}$$

L'expérience est positive à cet égard : elle démontre que dans aucun cas le gaz des marais n'apparaît dans les gaz qui se dégagent au pôle positif.

Tout en présentant ces observations, M. Bourgoin félicite M. Lieben d'avoir entrepris des recherches sur un sujet aussi difficile, et il termine en disant que la formation de l'éther bromhydrique par l'action du tribromure de phosphore sur l'éther méthylchloré est une réaction qui présente un grand intérêt.

Recherches sur l'emploi agricole des sels de potasse, par M. P. P. DEHÉRAIN (1).

— Suite. —

§ 3. — *Sur la composition des pommes de terre obtenues sous l'influence des sels de potasse.*

L'étude chimique des pommes de terre récoltées dans les expériences précédentes présentait un intérêt égal à celui qu'avait suscité l'analyse des betteraves, car les chimistes allemands attribuent aux engrais de potasse non-seulement une influence notable sur la proportion de fécule produite dans les tubercules, mais ils affirment encore que l'une des causes dominantes de la maladie qui attaque souvent les pommes de terre est le manque de potasse dans les sols où elles sont cultivées.

Pour vérifier ces assertions, on a fait l'analyse complète des pommes de terre en même temps qu'on a déterminé la composition des cendres.

(1) Voir la première partie dans ce volume, p. 8.

Deux kilogrammes de pommes de terre lavées avec soin, provenant de divers tubercules de chaque carré, ont été râpés, puis mélangés à diverses reprises. L'analyse a donc été faite sur un échantillon moyen; la fécule a été dosée à l'aide de la liqueur de Fehling, en soumettant à l'ébullition pendant deux heures environ 1 gramme de pommes de terre râpées, avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis en faisant un volume déterminé de liquide avec la liqueur renfermant le glucose produit. Les autres matières ont été dosées par les procédés habituels.

On est ainsi arrivé aux résultats suivants :

Composition des pommes de terre obtenues sous l'influence de divers engrais de potasse.

(TABLEAU N° 11.)

Numéros de l'expérience.	NATURE des engrais distribués.	Eau.	Matières grasses.	Matières azotées.	Fécule et glucosides.	Cendres.	Cellulose et pertes.
	Terre de la Défonce.						
N° 1	Engrais Merle, phosphoguano	79.95	0.02	1.63	13.91	1.05	3.44
N° 2	Engrais de potasse, phosphoguano	80.76	0.00	2.39	13.27	0.95	2.63
N° 3	Sulfate de potasse, phosphoguano	79.83	0.06	1.68	14.00	1.10	3.33
N° 4	Phosphoguano	79.22	0.07	2.11	14.14	0.90	3.56
	Terre de la Septième division.						
N° 1	Engrais Merle : $(SO^3MgO,SO^3KO,6HO)$	79.69	0.06	2.13	14.98	1.05	2.09
N° 2	Engrais de potasse (Vorster et Grüneberg)	79.49	0.10	1.61	14.90	0.95	3.05
N° 3	Sulfate de potasse	78.77	0.05	1.76	14.65	1.20	3.57
N° 4	Rien	80.54	0.11	1.37	13.38	0.96	3.64

On voit que les pommes de terre présentent sensiblement la même composition, qu'elles aient été obtenues sous l'influence des sels de potasse, ou sans engrais alcalins, et que la quantité de fécule est bien près d'être la même; en effet, si on prend la moyenne des six dosages effectués sur les tubercules qui ont reçu l'engrais de potasse, on trouve qu'ils contiennent 14,28 p. 100 de fécule, tandis que les deux autres en renferment 13,76. La différence est faible; elle est cependant favorable à l'opinion qui soutient que les sels de potasse ont une influence avantageuse sur la production des hydrates de carbone.

Il importe, au reste, avant de juger la question d'une façon définitive, de déterminer la composition des cendres des pommes de terre, afin de reconnaître s'il y a une relation quelconque entre la quantité de potasse absorbée par la récolte et la quantité de fécule contenue dans les pommes de terre.

Nous indiquerons d'abord, dans le tableau suivant, la composition des cendres des pommes de terre récoltées.

Le tableau n° 13 indiquera mieux encore les relations qui existent entre la composition des engrais et la production de la fécule.

(Tableau n° 12.)

Composition des cendres des tubercules de pommes de terre amendés avec les sels de potasse.

(Tableau N° 12.)

Numos des expériences.	Désignation des engrais employés.	Cendres p. 100 de tubercules	Silice.	Acide phosphorique.	Acide sulfurique.	Chaux.	Magnésie.	Potasse.	Soude.	Chlore.	Oxyde de fer.	Acide carbonique, alumine. Pertes.
Première série d'expériences. — Terre de la Défonce.												
N° 1	Engrais Merle..... Phosphoguano....	1.05	9.217	10.110	5.570	4.333	2.665	38.120	16.838	3.770	2.335	8.044
N° 2	Engrais de potasse. Phosphoguano....	0.95	6.217	9.010	5.430	2.870	3.029	42.205	18.420	4.160	1.901	6.758
N° 3	Sulfate de potasse. Phosphoguano....	1.10	5.550	8.443	6.690	3.468	2.723	41.035	20.830	2.340	2.110	6.811
N° 4	Phosphoguano....	0.90	11.200	12.083	5.940	2.266	3.288	30.235	19.940	2.530	1.968	10.531
Deuxième série d'expériences. — Terre de la Septième division.												
N° 1	Engrais Merle.....	1.05	11.633	9.279	7.040	1.600	2.540	33.200	18.830	3.920	1.033	11.025
N° 2	Engrais de potasse.	0.95	5.800	8.914	5.020	2.266	2.174	40.305	21.050	4.000	1.500	8.971
N° 3	Sulfate de potasse.	1.20	10.930	10.935	7.900	1.880	2.346	35.815	17.005	3.790	1.830	7.629
N° 4	Rien............	0.96	11.383	11.687	11.676?	3.513	3.541	31.700	16.314	1.230	2.610	6.716

Influence des engrais de potasse sur la production de la fécule.

(Tableau N° 12.)

Nature des engrais employés.	Poids des engrais employés.	Potasse donnée à l'hectare.	Cendres dans 100 de tubercules.	Potasse dans 100 de cendres.	Soude dans 100 de cendres.	Fécule dans 100 de tubercules.	Fécule produite à l'hectare.	Augmentation de la fécule produite à l'hectare par les engrais de potasse.
Première série d'expériences (terre de la Défonce).								
	kil.	kil.					kil.	kil.
Sulfate de potasse et de magnésie (engr. Merle) / Phosphoguano..........	1000 / 200	160	1.05	38.1	16.8	13.9	1986	+ 798
Engrais de potasse (Vorster et Grüneberg).... / Phosphoguano..........	1500 / 200	165	0.95	42.2	18.4	13.2	1943	+ 755
Sulfate de potasse (Vorster et Grüneberg).... / Phosphoguano..........	600 / 200	180	1.10	41.0	20.8	14.0	1570	+ 382
Phosphoguano..........	200	»	0.90	36.2	19.9	14.1	1188	»
Deuxième série d'expériences (terre de la Septième division).								
Sulfate de potasse et de magnésie (engr. Merle)	1000	160	1.05	33.2	18.8	14.9	1618	+ 397
Engrais de potasse (Vorster et Grüneberg).....	1500	165	0.95	40.3	21.0	14.9	1746	+ 525
Sulfate de potasse (Vorster et Grüneberg).....	600	180	1.20	35.8	17.0	14.6	1401	+ 180
Rien....................	»	»	0.96	31.7	16.3	13.8	1221	»

La comparaison des chiffres précédents démontre que si les sels de potasse ont augmenté la quantité de fécule produite à l'hectare, c'est plutôt en déterminant une plus grande abondance de récolte qu'en modifiant la composition des tubercules eux-mêmes; au reste, il paraît encore ici impossible d'établir un rapprochement quelconque entre la quantité de fécule contenue dans les tubercules et la proportion de potasse qu'on trouve dans les cendres.

§ 4. — *Influence des sels de potasse sur la proportion des pommes de terre atteintes de la maladie.*

On a voulu savoir enfin si, comme on l'a plusieurs fois affirmé, la quantité de potasse contenue dans le sol avait une influence sur la proportion des pommes de terre atteintes de la maladie. On a d'abord

dosé les alcalis dans une série de pommes de terre saines et dans une autre série de tubercules malades; on a trouvé dans 100 de cendres :

	Pommes de terre saines.	Pommes de terre malades.
Potasse	31,30	24,53
Soude	27,72	20,86
Total des alcalis	59,02	45,39

Ce résultat serait favorable à l'opinion formulée plus haut; toutefois, on a eu soin de trier au moment de la mise en silos, et, au moment de l'ouverture de ceux-ci, le 21 février, les pommes de terre malades dans chaque lot, et on a trouvé les nombres insérés au tableau n° 14.

Comparaison entre la quantité de potasse fournie au sol par les engrais et la proportion de tubercules *atteints de la* maladie.

(TABLEAU N° 14.)

Numéros des expériences.	DÉSIGNATION des engrais distribués.	Poids de potasse donnée à l'hectare.	Proportions de pommes de terre malades p. 100.	OBSERVATIONS.
	Première série (expériences de la Défonce).			
N° 1	Engrais Merle.................. Phosphoguano................	160 kil	2.8	Les silos disposés à la fin d'octobre, ont été ouverts le 20 février.
N° 2	Engrais de potasse............ Phosphoguano	165 »	2.5	
N° 3	Sulfate de potasse............ Phosphoguano	180 »	2.2	
N° 4	Phosphoguano.................	0	2.2	
	Deuxième série (expériences de la Septième division).			
N° 1	Engrais Merle..................	160 kil	3.3	
N° 2	Engrais de potasse............	165 »	2.5	
N° 3	Sulfate de potasse............	180 »	2.6	
N° 4	Rien..........................	0	2.0	

On reconnaîtra, à l'inspection du tableau n° 14, qu'il est impossible d'établir aucune relation entre la quantité de potasse fournie au sol et la proportion des tubercules qui ont été atteints de la maladie; au reste, nous savons qu'en France l'opinion des hommes compétents qui ont, à différentes reprises, étudié cette question avec tout le soin que comporte son importance, n'est nullement favorable à l'idée

d'attribuer la maladie de la pomme de terre à l'épuisement du sol en alcalis.

§ 5. — *Composition du foin de luzerne récolté sous l'influence de divers engrais.*

On a recueilli, au moment de la fenaison, des échantillons de foin des divers carrés soumis aux expériences, et on a déterminé leur composition ainsi que celle des cendres qu'ils ont laissées après leur combustion; on n'a pas cru devoir soumettre au même travail le regain récolté six semaines plus tard.

On a rencontré dans cette étude des difficultés plus grandes que celles qui se présentaient dans les études précédentes; en effet, la luzernière sur laquelle on opérait était déjà ancienne, et les espèces végétales y étaient très-nombreuses, de telle sorte que les variations de composition qu'attestera l'analyse pourront être dues surtout au développement exagéré de certaines espèces au détriment de certaines autres plutôt qu'à une variation dans la composition de la luzerne elle-même.

MM. Lawes et Gilbert, qui se sont livrés, il y a déjà quelques années, à une étude approfondie de l'influence de divers engrais sur la production des fourrages verts, ont remarqué également que la nature des engrais distribués avait une action sensible sur la nature des plantes formant la récolte (1).

D'après eux, les engrais azotés et les sels ammoniacaux ont déterminé une augmentation notable dans la proportion des graminées, tandis que les engrais minéraux paraissent avoir produit surtout un effet favorable sur les légumineuses; nous n'avons pu vérifier cette opinion dans les cultures établies à Grignon, parce que malheureusement quelques carrés qui avaient reçu les engrais azotés se sont trouvés à des places de meules, et l'abondance des graminées qu'on y a trouvées était peut-être due plutôt à cette circonstance qu'à la nature même des engrais distribués; il est certain toutefois que deux carrés qui avaient reçu du fumier de ferme ont donné beaucoup plus de graminées que les autres, mais le sulfate d'ammoniaque ne paraît pas avoir exercé une influence semblable.

Le foin a été analysé après dessiccation à l'air; mais, pour que la com-

(1) *Report of experiments with differents manures on permanent meadow Land. — Rothamsted memoirs by Lawes and Gilbert*, vol. I. Londres (1863).

paraison fût plus facile à établir entre les différents échantillons, on l'a ramené par le calcul à une dessiccation complète.

Le dosage de l'azote a été fait par la méthode de MM. Will et Varrentrapp modifiée par M. Péligot. On a supposé que les matières azotées renfermaient 16 p. 100 d'azote; les matières grasses ont été dosées à l'aide de l'éther; les cendres ont été obtenues par le grillage à l'air sur un bec de gaz à une basse température. Cette incinération n'est pas très-difficile, car les cendres ne fondent pas comme celles de la betterave et du blé; pour doser les glucosides, on a fait bouillir 1 gramme de foin avec un mélange de 180 centimètres cubes d'eau et de 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique du commerce; on a filtré le liquide, saturé par la soude caustique et ramené au volume primitif de 200 centimètres cubes; on a introduit ce liquide dans une burette graduée et on a apprécié la proportion de glucose contenue dans le liquide au moyen de la liqueur de Fehling; on a calculé enfin le nombre représentant les glucosides à l'état de produit isomère de la fécule. — La cellulose a été dosée par différence. On a ainsi trouvé les nombres réunis dans le tableau n° 15.

Composition de la luzerne récoltée, supposée sèche.

(TABLEAU N° 15.)

Numéros des expériences.	NATURE des engrais répandus.	Matières azotées dans 100 parties.	Matières grasses.	Glucosides	Cellulose.	Cendres.
N° 1	Fumier et plâtre...	13.856	0.803	21.957	56.336	7.048
N° 2	Fumier seul.......	11.044	0.982	21.530	59.313	7.131
N° 3	Plâtre............	11.919	1.017	23.018	57.855	6.191
N° 4	Engrais Merle.....	11.982	0.718	22.904	58.182	6.214
N° 5	Rien..............	11.331	0.844	21.847	59.266	6.712
N° 6	Engrais de potasse.	14.742	0.985	23.355	54.266	6.652
N° 7	Sulfate d'ammoniaq.	14.304	0.755	21.808	57.389	5.744
N° 8	Sulfate de potasse.	15.825	0.984	22.335	54.978	5.878
N° 9	Sulfate de potasse (Vorster et Grüneberg)........	13.305	0.874	22.047	59.040	5.734
N° 10	Rien..............	14.312	0.904	22.070	57.385	5.829
N° 11	Rien (analyse de vérification).......	13.741	0.844	22.161	57.846	5.408

Si l'on jette les yeux sur le tableau n° 15, qui représente la composition du foin récolté, on reconnaît d'abord que la proportion de matières azotées est assez variable, et que c'est dans le cas où l'on a employé

le sulfate de potasse répandu à l'automne qu'on a obtenu la plus grande richesse en azote; le carré qui a reçu au printemps l'engrais de potasse vient ensuite, et le sulfate d'ammoniaque n'est que le troisième; le carré qui a reçu le fumier seul se place le dernier; la proportion de glucosides est peu variable, celle des cendres l'est davantage; les carrés qui ont reçu le fumier de ferme se placent dans ce cas nettement au premier rang, et la proportion de cendres prélevée par une récolte de luzerne sur la surface d'un hectare est réellement considérable, puisqu'elle peut s'élever à près de 600 kilos. C'est là un fait qu'il ne faut pas perdre de vue, et lorsqu'on présente les légumineuses comme des plantes améliorantes, il ne faut pas oublier que si elles abandonnent à la surface du sol des débris de toute nature qui peuvent l'enrichir, elles vont puiser jusqu'à une profondeur considérable les substances minérales utiles à la végétation, et qu'elles les prélèvent en quantités très-notables.

Si l'on examine le tableau n° 16, où se trouvent réunis les chiffres qui représentent la composition centésimale des cendres de la luzerne, on remarquera que les alcalis représentent environ le quart du poids total des cendres; si l'on admet que la récolte de fourrage enlève 600 kilos de cendres, on reconnaîtra que le sol qui porte la luzerne perdra chaque année 150 kilos d'alcalis, quantité qui n'est pas très-éloignée des 189 kilos qu'exige une récolte de betteraves ordinaire (exp. n° 2 de la Défonce).

Compposition des cendres de la luzerne récoltée.

(Tableau N° 16.)

Numéros des expériences.	Nature des engrais employés.	Ac. sulfurique dans 100 parties de cendres.	Acide phosphorique.	Silice.	Chlore.	Potasse.	Soude.	Chaux.	Magnésie.	Ac. carbonique, oxyde de fer. Pertes.
1	Fum. et plâtre.	2.646	4.845	37.512	3.967	10.625	13.250	16.802	1.523	8.830
2	Fumier.......	4.365	3.924	18.582	3.312	12.450	12.000	18.213	1.777	25.377
3	Plâtre........	8.489	3.837	24.145	2.783	7.075	10.250	18.306	traces.	25.115
4	Engrais Merle.	7.310	4.850	28.125	6.624	11.925	9.750	17.652	2.800	11.964
5	Rien..........	2.990	3.912	26.845	1.813	11.840	4.177	24.057	0.847	23.519
6	Engrais de potasse.........	6.426	4.525	34.625	8.422	17.450	10.125	15.500	2.806	11.121
7	Sulf. d'ammon.	3.334	2.725	19.686	0,723	12.025	17.750	15.250	0.660	27.847
8	Sulfate de potasse.........	1.787	3.750	29.123	2.235	13.800	8.150	24.200	2.050	14.905
9	Sulfate de potasse (Vorster et Grüneberg)	3.062	4.425	20.431	8.672	24.250	1.125	21.750	1.550	14.935
10	Rien.........	3.677	4.225	25.437	1.601	10.700	15.775	21.200	1.015	9.970

Dans un grand nombre de cas, la somme des alcalis, atteint 25 p. %, cependant, sous l'influence du plâtre, elle a un peu diminué et n'atteint plus que 17 p. %; dans tous les cas moins un, la récolte obtenue sans l'intervention des sels de potasse présente plus de soude que de potasse ; au contraire, lorsque les sels de potasse ont été donnés au sol, la potasse domine sur la soude, et, dans un cas, la potasse a presque exclu la soude. (Expérience n° 9.)

La quantité d'acide sulfurique est toujours assez considérable ; les récoltes qui se sont développées sous l'influence du plâtre de l'engrais Merle et de l'engrais de potasse en renferment les plus fortes proportions; il est remarquable que lorsque le plâtre a été mélangé avec le fumier, il a été si complétement réduit par le contact de la matière organique, que la proportion d'acide sulfurique qui reste dans les cendres est considérablement diminuée.

L'acide phosphorique a été rencontré dans toutes les cendres, mais il n'est pas possible d'établir une relation entre la proportion de cet acide et celle des matières azotées qui existent dans le foin.

La silice se présente en proportions très-variées, mais on ne saurait déterminer, d'après la proportion qu'on en rencontre, celle des graminées qui existait dans le foin récolté, car la parcelle n° 2, qui avait reçu le fumier seul, était certainement plus riche en graminées que toutes les autres, et cependant l'analyse n'y accuse que 18,5 p. % de silice dans les cendres. La quantité de chlore est d'autant plus grande que les engrais renfermaient ce corps simple en plus forte proportion; ainsi, tandis que la récolte développée sous l'influence de l'engrais de potasse renferme 8,442 de chlore, et qu'on en trouve encore 6,624 dans les cendres de la parcelle n° 4 qui a reçu l'engrais Merle, on n'en rencontre plus que 1,8 et 1,6 dans les parcelles non amendées, et 0,723 dans celle qui a reçu le sulfate d'ammoniaque.

§ 6. *Résumé des expériences précédentes. — Les engrais de potasse ne paraissent pas favoriser dans les végétaux la sécrétion des hydrates de carbone.*

Si l'on cherche, en terminant, à formuler une conclusion sur l'influence qu'ont eue les sels de potasse sur la formation de certains principes immédiats et notamment des hydrates de carbone, on reconnaît, en parcourant les tableaux précédents, qu'il ne paraît pas y avoir de rapport simple entre la richesse en alcalis des engrais et la proportion de sucre ou de fécule contenue dans les betteraves ou les

pommes de terre. Si, en effet, on observe que les betteraves qui ont reçu les engrais de potasse sont moins riches en sucre que celles qui en ont été privées, on ne peut pas affirmer que la diminution du sucre soit due à l'influence directe des engrais de potasse; ces betteraves étaient plus développées, plus grosses, souvent elles ont présenté un poids supérieur, notamment le n° 2 de la Défonce, et il est connu que les grosses betteraves sont moins sucrées que les petites, sans qu'on en connaisse exactement la cause.

Dans tous les cas, on ne saurait recommander aux cultivateurs d'employer les engrais de potasse pour la culture de la betterave, puisque, si l'on augmente ainsi un peu la récolte, on ne l'augmente que d'une façon insuffisante pour payer la dépense de l'engrais; puisque d'ailleurs, au moins dans nos expériences, on n'augmente pas, et même parfois on diminue notablement, la quantité de sucre produite à l'hectare, et puisqu'enfin on augmente sensiblement la quantité des substances minérales contenues dans les racines et, par suite, les difficultés d'extraction du sucre.

Les engrais de potasse ne paraissent avoir que médiocrement augmenté la quantité de fécule produite dans les tubercules, mais comme ils ont toujours augmenté la récolte, le poids de fécule obtenu à l'hectare se trouve augmenté; mélangé au phospho-guano, l'engrais de potasse et le sulfate de potasse et de magnésie des salines de M. Merle ont donné des résultats avantageux.

Enfin, les engrais de potasse dont l'emploi a été favorable, dans deux cas sur trois, à la culture du froment, n'ont pas sensiblement changé la composition du grain, et ils ne semblent avoir eu aucune influence sur la récolte de la luzerne ou sur sa composition.

Tous les résultats obtenus pendant la campagne de 1866 ont besoin d'être confirmés par de nouveaux essais; aussi les cultures de froment, de betteraves et de pommes de terre, ont été encore installées cette année sur le domaine de Grignon, et nous publierons l'an prochain les résultats obtenus.

Qu'il nous soit permis, en terminant, d'adresser nos remercîments à nos zélés collaborateurs qui nous ont prêté une aide sans laquelle nous n'aurions pu mener à bonne fin les travaux considérables dont nous venons de rendre compte. M. Bertrand, répétiteur d'agriculture à l'école de Grignon, s'est occupé des cultures avec beaucoup d'ordre et de zèle; MM. G. Tissandier, Landrin et Bresson, à Paris; MM. Velter et Derome, à Grignon, m'ont prêté leur concours dans les analyses nombreuses qui ont été exécutées.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur l'absorption et la séparation dialytique des gaz à travers des parois colloïdales, par M. Th. GRAHAM (1).

1. *Influence d'une paroi de caoutchouc.* — M. Mitchell et M. Draper ont déjà remarqué l'absorption des gaz par une membrane de caoutchouc et leur diffusion à travers cette membrane, mais ils n'ont envisagé ce phénomène que comme une diffusion de gaz. M. Mitchell avait trouvé que le caoutchouc, en absorbant l'acide carbonique, augmente de volume; l'auteur n'a pas observé un semblable gonflement. Il a fait ses expériences en employant un tube de 1 mètre de longueur et de 22 millimètres de diamètre; l'une des extrémités de ce tube était libre et l'autre fermée par une couche de plâtre dont la porosité est telle qu'elle n'a pas d'influence sur les phénomènes, et dont le rôle est seulement de consolider la membrane de caoutchouc tendue par-dessus. C'est au-dessus de cette membrane que les gaz arrivaient, le vide barométrique ayant été préalablement fait dans le tube en le remplissant de mercure et le renversant ensuite dans une cuve à mercure. L'auteur a trouvé ainsi, que dans un même temps :

L'azote traverse le caoutchouc avec une vitesse			= 1,000
L'oxyde de carbone	—	—	= 1,113
L'air	—	—	= 1,149
Le gaz des marais	—	—	= 2,148
L'oxygène	—	—	= 2,556
L'hydrogène	—	—	= 5,500
L'acide carbonique	—	—	= 13,585.

On peut remplacer le vide barométrique par un gaz différent de celui sur lequel on opère. L'auteur admet que le caoutchouc, comme les autres hydrocarbures, dissout les gaz pour les laisser ensuite se répandre dans le vide. On peut encore opérer autrement, en gonflant avec le gaz à observer un ballon de caoutchouc dont on mesure les

(1) *Philosophical Transactions*, 1866. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 139.

variations de diamètre, ou bien en remplissant le tube précité du gaz à observer et en mesurant les variations de hauteur de mercure jusqu'à ce que le gaz en expérience soit remplacé par de l'air. Par la chaleur, le caoutchouc se ramollit et laisse alors diffuser les gaz encore plus facilement. A 4°, le caoutchouc laisse passer, par minute, 0c.c.,56 ; à 14°, 2c.c.,25 à 60°, 6c.c.,63 d'air. Saturé d'un gaz à chaud, et exposé, après refroidissement, à l'air, le caoutchouc abandonne son gaz plus lentement que si on l'avait exposé à l'air, à la température primitive.

L'absorption de l'oxygène par le caoutchouc est surtout importante ; ainsi du caoutchouc, en contact avec une atmosphère d'oxygène, à la température ordinaire, puis porté dans le vide, abandonne 6,82 p. % de son volume de gaz oxygène ; ce gaz est donc deux fois plus soluble dans le caoutchouc solide que dans l'eau. L'hydrogène n'est que fort peu absorbé par le caoutchouc.

C'est en se fondant sur cette différence d'absorption que l'auteur a opéré la séparation dialytique de l'oxygène de l'air. Il a rempli d'hydrogène un ballon de caoutchouc qu'il ensuite exposé à l'air ; le volume du ballon a diminué ; après trois heures, il renfermait 8,98 p. % d'oxygène, 12,60 p. % d'azote et 78,72 d'hydrogène ; après un temps plus long, le volume diminue encore avec la quantité d'hydrogène, mais la quantité d'oxygène contenue dans le mélange du ballon ne dépasse jamais 21 p. %. Si l'on fait cette expérience avec de l'acide carbonique au lieu d'hydrogène, il reste, après quatre heures, un mélange qui, privé d'acide carbonique, renferme l'oxygène et l'azote dans le rapport de 37,1 d'O à 62,9 Az ; mais la quantité d'oxygène, en tenant compte de l'acide carbonique, n'y est encore que de 21 p. % environ. Enfin, en employant le vide barométrique, fait dans le tube mentionné plus haut, celui-ci s'est rempli, à 24°, au bout de 21 heures, de 3c.c.,48 d'un mélange renfermant 42,3 p. % d'oxygène.

L'auteur a obtenu de plus grandes quantités de ce mélange dialysé en employant l'appareil pneumatique de Sprengel, appareil qui consiste en un récipient dans lequel on peut raréfier l'air, et en un long tube de verre vertical communiquant latéralement avec ce récipient et dans lequel on fait tomber du mercure ; celui-ci en tombant aspire l'air du récipient, et si l'on recourbe la partie inférieure du tube qui plonge dans le mercure, on peut facilement recueillir le gaz entraîné par la colonne mercurielle. Le récipient étant muni de parois de caoutchouc, l'auteur obtint encore un air contenant 41,42 p. % d'oxygène ; la quantité de ce mélange gazeux, dans un temps donné, varie avec la nature du caoutchouc et son épaisseur. En employant une plaque de

gutta-percha, l'air dialysé avait la même composition que l'air extérieur.

II. — *Influence de parois métalliques chauffées au rouge.* — On sait que MM. Henri Deville et Troost ont constaté le passage de l'hydrogène à travers les parois d'un tube de platine porté à une haute température. L'auteur admet encore ici, comme pour le caoutchouc, et malgré la température élevée, une liquéfaction momentanée du gaz. Mais il ne rejette cependant pas l'hypothèse de M. H. Deville, qui attribue ce passage à la porosité du métal, porosité moléculaire qui ne se manifeste qu'à des températures élevées. L'auteur a opéré avec l'appareil de Sprengel, dont le récipient était formé par un tube de platine entouré d'un tube de porcelaine dans lequel il faisait circuler le gaz à expérimenter. A froid, il n'y avait jamais de diffusion du gaz à travers le platine, car le vide se maintenait dans le tube; mais au rouge blanc cette diffusion avait lieu. Pendant une heure, le tube de platine (de $0^{m},812$ de longueur, $1^{mm},1$ d'épaisseur, 12 millimètres de diamètre intérieur), dont le quart seulement était porté au rouge blanc, a laissé passer 211 centimètres cubes d'hydrogène, tandis que, dans les mêmes circonstances, il passait à peine $0^{c.c.},2$ d'oxygène, d'azote, de chlore, d'acide chlorhydrique, de vapeur d'eau, d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, de gaz des marais, d'éthylène, d'hydrogène sulfuré ou d'ammoniaque. L'auteur a aussi répété avec cet appareil la dialyse de la vapeur d'eau. Il a remarqué qu'un tube de platine contenant $113^{c.c.},1$ d'hydrogène ne contenait plus, après une heure de chauffe au rouge blanc, que $3^{c.c},56$ de gaz renfermant $3^{c.c.},22$ d'azote et $0^{c.c.},36$ d'hydrogène ; le vide était presque complet. Pourtant l'hydrogène était pur et l'azote seul ne traverse pas le platine au rouge blanc ; l'auteur pense que l'hydrogène, en traversant le métal, en écarte assez les molécules pour laisser pénétrer un peu d'azote.

Si les interprétations de l'auteur sont exactes, le platine doit pouvoir absorber de l'hydrogène au rouge ; c'est ce dont il s'est assuré. Des fragments de platine furent portés au rouge blanc dans un tube de porcelaine vernissée ; on a alors fait passer un courant d'hydrogène ; le refroidissement s'étant opéré dans le même gaz et l'hydrogène ayant été ensuite chassé par un courant d'azote, le tube de porcelaine, avec les fragments de platine, fut mis en rapport avec l'appareil de Sprengel ; à froid, il ne ne s'est pas dégagé d'hydrogène, mais on en a obtenu en élevant la température du tube. Le platine forgé, mais non fondu, absorbe ainsi le plus d'hydrogène (1 volume de platine absorbe 2 à $5^{vol.},5$ d'hydrogène); la mousse en absorbe moins (1 à

$1^{vol.},48$ d'hydrogène), et le platine fondu encore moins ($0^{vol.},171$ à $0^{vol.},207$). Si l'on augmente la surface d'un même volume de platine, son pouvoir absorbant n'augmente pas.

Le métal qui présente la propriété absorbante au plus haut degré est le palladium. A 245°, il absorbe 526 volumes d'hydrogène ; de 90 à 97°, 643 volumes, et à la température ordinaire, 376 volumes. Une partie de cet hydrogène se dégage dans le vide, déjà à la température ordinaire, mais il ne se dégage à peu près en totalité qu'à 200°. L'hydrogène ainsi absorbé jouit d'une grande activité chimique ; il réduit les sels ferriques, se combine directement au chlore, etc. L'oxygène, l'azote, ne sont pas absorbés par le palladium. Les expériences faites avec un tube de palladium présentent les mêmes phénomènes qu'avec un tube de platine, mais à un plus haut degré.

L'osmiure d'iridium n'absorbe pas du tout l'hydrogène; le cuivre poreux, obtenu par la réduction de l'oxyde, absorbe $0^{vol.},6$ d'hydrogène; sous forme de fils, il en absorbe seulement $0^{vol.},306$. L'or chauffé au rouge absorbe les gaz d'un feu de charbon et peut les conserver pendant des mois entiers (1 volume d'or absorbe $2^{vol.},12$ de ces gaz); il absorbe également, mais en petite quantité, l'air ($0^{vol.},2$) et l'hydrogène ($0^{vol.},48$). L'argent absorbe, comme on sait, de grandes quantités d'oxygène ; l'argent réduit de son chlorure absorbe au rouge $0^{vol.},545$ à $0^{vol.},745$ d'oxygène ; à l'état spongieux, réduit de son oxyde, il en absorbe jusqu'à $8^{vol.},05$. Il n'absorbe pas, en quantité appréciable, l'hydrogène, l'oxyde de carbone et l'acide carbonique.

Le fer renferme toujours, par suite de sa fabrication, plus ou moins de gaz (jusqu'à $12^{vol.},55$ par volume de fer), qu'il ne perd que peu à peu lorsqu'on le chauffe au rouge dans le vide. Du fer, ainsi privé du gaz qu'il renferme, peut absorber $0^{vol.},46$ d'hydrogène, mais il est surtout apte à absorber l'oxyde de carbone ($4^{vol.},15$), qu'il retient énergiquement. Cette circonstance peut avoir son importance dans la métallurgie du fer. Ce métal absorbe l'oxyde de carbone au rouge sombre, puis, se décomposant au rouge blanc, il abandonne du carbone au fer; en faisant varier fréquemment la température, comme cela arrive dans la cémentation, le carbone s'accumule dans le fer et peut ainsi le transformer en acier.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur un nouveau mode de production des sulfures inférieurs de carbone, par M. O. LOEWE (1).

Lorsque, dans un ballon muni d'un appareil condenseur, on chauffe pendant longtemps à 140° du persulfure du phosphore avec de l'acide acétique, on obtient, par la distillation, de l'acide thiacétique et un résidu résineux rouge. Celui-ci, lavé à l'eau et à la soude étendue, se dissout partiellement dans le sulfure de carbone (à 120° en vase clos.) Par l'évaporation de cette solution, il reste du sesquisulfure de carbone hydrogéné (2). La partie insoluble dans le sulfure de carbone renferme, très-approximativement, C^4S. Ce corps est soluble à chaud dans l'acide sulfurique concentré, avec une coloration rouge; l'acide azotique l'attaque énergiquement. Chauffé seul dans un tube, il perd du soufre et laisse un résidu de charbon.

Les composés sulfurés inférieurs du carbone sont amorphes et se produisent par l'action du persulfure de phosphore sur un grand nombre de composés organiques. Cette formation s'explique par la transformation du carbonyle CO en sulfocarbonyle CS.

Sur le perbromure de sélénium, par M. R. SCHNEIDER (3).

Le protobromure de sélénium $SeBr$ est très-avide de brome; ces deux corps, mis en présence, se combinent rapidement et forment, lorsque l'excès du brome a été chassé par un courant d'air, une poudre d'un rouge brun $SeBr^4$(19,23 p. % Se et 76,46 Br); dans aucun cas le sélénium ne se combine à une plus grande quantité de brome, quoique Sérullas ait admis un bromure $SeBr^5$.

Lorsqu'on ajoute du sélénium à du brome en excès, la combinaison se fait énergiquement; il se forme une masse cristalline, couleur de rouille, qui perd facilement à l'air son excès de brome et qui renferme également $SeBr^4$.

Le perbromure de sélénium, chauffé à 75-80°, perd du brome; il se produit un sublimé formé d'écailles noires de protobromure $SeBr$ et

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 20.

(2) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 442 (1866).

(3) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXIX, p. 450. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 24. — Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 241 (1867).

de cristaux d'un rouge orangé de perbromure pur $SeBr^4$; la présence du protobromure se reconnaît par l'action de l'eau qui met du sélénium en liberté $4SeBr + 2H^2O = 4HBr + SeO^2 + 3Se$, tandis que le perbromure se décompose sans mettre de sélénium en liberté :

$$SeBr^4 + 2H^2O = 4HBr + SeO^2.$$

Il se produit en outre de fines aiguilles d'un jaune foncé, dont la composition se rapproche de $SeBr^5$.

Lorsqu'on ajoute du brome à une solution de protobromure de sélénium dans le sulfure de carbone, il se précipite du perbromure de sélénium. Le perbromure de sélénium est volatil déjà à la température ordinaire; son odeur rappelle celle du chlorure de soufre; il se décompose à l'air humide. Il est soluble dans l'eau, mais une grande quantité d'eau le décompose. La solution chlorhydrique se décompose avec formation de bromure de sélénium $SeBr$. Il se dissout sans décomposition dans le sulfure de carbone, le chloroforme et le chlorure d'éthyle. Fondu avec l'acide sélénieux, il forme une masse brune, cristallisée en aiguilles, qui est probablement un oxysélénіure $SeBr^2O$. Lorsqu'on fait agir le brome sur le sélénium dans le rapport de 2 atomes du premier pour 1 atome du second, il se forme un mélange de perbromure $SeBr^4$ et de protobromure $SeBr$. Le bibromure $SeBr^2$ ne paraît pas exister.

Sur quelques combinaisons du phosphore, par M. WICHELHAUS (1).

M. Menschoutkine, en faisant réagir le trichlorure de phosphore sur l'alcool absolu, a obtenu l'oxéthylchlorure de phosphore $PhCl^2(OC^2H^5)$, puis, par l'action de Br^2, le bromoxychlorure $PhCl^2(OBr)$. L'auteur a cherché à obtenir le chloroxychlorure $PhCl^2(OCl)$ pour le comparer à l'oxychlorure $PhOCl^3$. Le chlore agit comme le brome sur l'oxéthylchlorure de phosphore, et le composé qui en résulte bout à 110° et possède tous les caractères de l'oxychlorure de phosphore ordinaire; l'auteur regarde ces deux corps comme identiques et pense que l'oxychlorure doit s'écrire :

$$PhCl^2(OCl).$$

L'acide phosphorique serait alors :

$$\overset{'''}{Ph}\begin{cases} OOH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 321.

ou le monoxyde de l'acide phosphoreux, de sorte que l'on peut prévoir l'existence du dioxyde et du tritoxyde :

$$Ph\left\{\begin{array}{l}ӨӨH\\ӨӨH\\ӨH\end{array}\right. \text{ et } Ph\left\{\begin{array}{l}ӨӨH\\ӨӨH\\ӨӨH\end{array}\right.$$

l'auteur pense avoir obtenu déjà l'acide $PhӨ^6H^3$, c'est-à-dire le second de ces acides. Il poursuit cette étude.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les dérivés chlorés du toluène, par M. E. NEUHOF (1).

On connait trois combinaisons $Ꞓ^7H^6Cl^2$, mais parmi celles-ci, le chlorure de chlorobenzyle $Ꞓ^6H^4Cl(ꞒH^2Cl)$ est peu connu. On l'obtient en traitant le monochlorotoluol par le chlore à l'ébullition, ou le chlorure de benzyle, additionné d'iode, par le chlore à froid; dans ces deux cas, le produit obtenu bout à 212-214°, et fournit par oxydation de l'acide chlorodracylique, fusible à 237°, et par conséquent pur ainsi que le chlorure qui lui a donné naissance.

Si l'on fait passer du chlore dans le chlorobenzyle bouillant, on obtient le chlorure $Ꞓ^6H^5(ꞒHCl^2)$, bouillant à 205-210° et donnant, par oxydation, de l'acide benzoïque, ou, par l'oxyde d'argent, de l'hydrure de benzoïle; il est donc identique avec le corps obtenu par l'action du chlorure de phosphore sur l'essence d'amandes amères.

Traité par une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium, le chlorure de chlorobenzyle fournit un mercaptan qui renferme

$$Ꞓ^6H^4Cl(ꞒH^2HS̶);$$

il se sépare à l'état d'une huile incolore lorsqu'on ajoute de l'eau. Il cristallise dans l'alcool. Traité par le cyanure de potassium alcoolique, le même chlorure donne une poudre cristalline insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau et l'alcool bouillants et s'en séparant en cristaux incolores. Ce corps est l'amide de l'acide *chloralphatoluique* :

$$Ꞓ^6H^4Cl(ꞒH^2Cl) + KꞒAz + H^2Ө = KCl + Ꞓ^7H^6Cl(ꞒӨ)H^2Az.$$

Lorsqu'on fait la réaction avec une solution aqueuse de CyK, on

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 653.

n'obtient pas l'amide, mais le nitrile correspondant. L'acide chloralphatoluique que l'on peut retirer de cette amide ou de ce nitrile par l'action de la potasse bouillante, puis de HCl, fond à 60°, est soluble dans l'eau, d'où il cristallise en aiguilles soyeuses. Son sel de chaux cristallise dans l'eau ou dans l'alcool, avec $1/_2 H^2O$ de cristallisation.

Chauffé à 150° avec de l'acétate d'argent, le chlorure de chlorobenzyle, donne naissance à un éther bouillant à 230-240°, et renfermant probablement

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^7H^6Cl \end{matrix}\right\} O.$$

Sur la combinaison de l'hydrure de benzoïle avec l'anhydride acétique, par **M. HÜBNER** (1).

Lorsqu'on chauffe pendant longtemps, à 150°, de l'essence d'amandes amères avec un excès d'anhydride acétique, et qu'on lave ensuite le produit de la réaction à l'eau et à la potasse, il se sépare une huile insoluble dans l'eau, qui, comme l'a indiqué M. Geuther, ne se concrète pas, même après un temps très-long; mais si l'on ajoute à cette huile une parcelle de diacétate de benzyle, elle se concrète immédiatement en une masse cristalline fusible à 44-45°. Ce corps renferme

$$C^7H^6(C^2H^3O^2)^2.$$

On peut donc admettre que ce produit, d'abord obtenu par M. Geuther, qui l'a décrit comme une huile incristallisable, est identique avec le diacétate de benzyle cristallisé, obtenu par M. Limpricht et par M. Neubauer à l'aide de l'acétate d'argent et du chlorure de toluényle $C^7H^6Cl^2$ ou toluène bichloré.

Action du brome sur la propylbenzine, par **M. MEUSEL** (2).

Le brome agit déjà à froid sur le cumol de l'essence de cumin; la liqueur distillée au bout de deux jours donne de l'hydrocarbure non attaqué, beaucoup d'acide bromhydrique et un corps résineux. En soumettant à la distillation fractionnée la portion liquide du produit, on obtient une partie bouillant à 218-220° et qui est du monobromocumol; ce liquide a une densité égale à 1,3223; la potasse ne l'attaque pas. Traité par le chromate acide de potassium, il donne, comme le bromotoluol et la brométhylbenzine, de l'acide bromodra-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 277.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 322.

cylique fusible à 249-251°; il se produit en même temps de l'acide acétique. Le cumol, traité à froid par un excès de brome, donne, à la longue, un composé solide, soluble dans l'alcool bouillant, fusible à 100° et cristallisant en prismes groupés concentriquement. Bouilli longtemps avec de la potasse alcoolique, il abandonne du brome. Il renferme $G^9H^7Br^5$. Le brome paraît donc entrer d'autant plus facilement dans la chaîne latérale que celle-ci est moins simple.

En faisant agir à chaud le brome sur le cumol, en présence de l'eau, il se produit un acide qui a la composition de l'acide benzoïque bibromé. On n'observe rien de semblable avec la benzine pure; le toluol traité par un excès de brome en présence de l'eau, vers 200°, donne de l'acide bromodracylique.

Sur la préparation de la bichlorosulfobenzide, par M. OTTO (1).

La *bichlorosulfobenzide* $\left.\begin{matrix}G^6H^4Cl\\G^6H^4Cl\end{matrix}\right\}SO^2$, s'obtient facilement par l'action de l'anhydride sulfurique sur la chlorobenzine, bouillant à 134-136°; il se forme en même temps de l'acide chlorophényl-sulfurique. La bichlorosulfobenzide est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle cristallise, par le refroidissement, en longues aiguilles blanches fusibles à 140°.

Sur les hydrures de benzosalicyle et de disalicyle, par M. H. PERKIN (2).

L'hydrure de salicyle se distingue par son caractère acide d'un grand nombre d'autres aldéhydes; il a à la fois les caractères d'une aldéhyde et ceux d'un phénol, et on peut l'envisager comme étant l'acide glycolique de la série

$$\begin{matrix}GO,HO\\|\\\left.\begin{matrix}G^6H^4\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\qquad\qquad\begin{matrix}GO,H\\|\\\left.\begin{matrix}G^6H^4\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$$

Acide salicylique. — Hydrure de salicyle.

Les chlorures d'acides, en agissant sur lui, paraissent opérer une substitution de l'hydrogène alcoolique et non de l'hydrogène constituant l'hydrure. Pour vérifier ce fait, l'auteur a fait réagir le chlorure de benzoïle non sur l'hydrure de salicyle, comme l'avait fait

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 143.

(2) *Laboratory*, 27 avril 1867. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 346.

M. Cahours, mais sur le salicylite de sodium ; il se forme ainsi une huile épaisse distillant à une température très-élevée, au-delà de la limite du thermomètre à mercure ; ce liquide renferme :

$$H,C^7H^4(C^7H^5O)O^2;$$

sa formation a lieu d'après l'équation :

$$\left.\begin{matrix}CO,H\\C^6H^4\\Na\end{matrix}\right\}O + BzCl = \left.\begin{matrix}CO,H\\C^6H^4\\Bz\end{matrix}\right\}O + NaCl;$$

il possède les caractères d'une aldéhyde et ceux d'une benzoate ; il se combine avec les bisulfites alcalins ; chauffé avec la potasse, il donne de l'hydrure de salicyle et du benzoate de potassium. Chauffé avec de l'alcool ammoniacal, il donne un produit brun visqueux et en même temps une matière cristalline.

La combinaison connue sous le nom de parasalicyle a la même composition que le corps précédent, mais elle n'est pas identique avec lui ; la potasse alcoolique ne la décompose pas, et elle ne fond qu'à 130°.

L'hydrure de salicyle, mélangé à la moitié de son poids de chlorure d'acétyle, dégage au bout de quelque temps de l'acide chlorhydrique ; le liquide devient vert olive et abandonne, par le refroidissement, des cristaux durs qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Ces cristaux ont la même composition que l'hydrure de benzosalicyle, et ils sont identiques avec le parasalicyle. La réaction qui leur donne naissance est :

$$2\left\{\left.\begin{matrix}CO,H\\C^6H^4\\H\end{matrix}\right\}O\right\} + AcCl = \left.\begin{matrix}CO,H\\C^6H^4\\C^6H^4\\CO,H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Ac\\H\end{matrix}\right\}O + HCl\ (1).$$

On comprend que M. Cahours, en employant du chlorure de benzoïle au lieu de chlorure d'acétyle, ait obtenu le même produit.

Le chlorure de succinyle agit de même. Le parasalicyle n'est donc pas du benzosalicyle, mais *de l'hydrure de disalicyle*. L'auteur n'a pas encore pu le combiner aux bisulfites alcalins. Chauffé à 150° avec du chlorure d'acétyle, il donne un liquide qui paraît renfermer du chlore et de l'acétyle, mais qui ne peut être distillé sans décomposition. Traité par la potasse bouillante, il donne de l'hydrure de salicyle.

(1) D'après M. Cahours, pourtant, le chlorure d'acétyle, en réagissant sur l'hydrure de benzoïle, donne de l'acétosalicyle $C^9H^8O^3$. E. W.

Sur les produits d'oxydation de l'éthyle- et du diéthyle-phényle, par MM. FITTIG et J. KŒNIG (1).

M. Fittig a déjà fait voir que l'éthyle-phényle donne de l'acide benzoïque par oxydation, et que cette réaction distingue nettement cet hydrocarbure du xylène ou diméthyle-phényle qui a la même composition. On s'explique facilement cette réaction en admettant qu'il se forme d'abord de l'acide alphatoluique qui, ainsi que l'ont montré MM. Müller et Strecker, donne par oxydation de l'acide benzoïque et de l'acide carbonique. L'agent employé pour cette réaction est le chromate de potassium et l'acide sulfurique; on pourrait penser que l'acide azotique étendu, qui agit d'une manière bien moins énergique, permettrait d'isoler l'acide alphatoluique; pourtant il n'en est rien et, dans ce cas encore, il ne se forme pas trace de cet acide. L'éthyle-phényle monobromé ne donne également, par oxydation, aucun dérivé de l'acide alphatoluique, mais de l'acide bromodracylique en tout point identique avec celui de M. Hübner (2). Il résulte de cette expérience que le brome dans l'éthyle-phényle bromé occupe la même place que dans son homologue le toluène bromé.

Le *diéthyle-phényle* ne donne, par oxydation au moyen de l'acide chromique, que de l'acide téréphtalique :

$$\underset{\text{Diéthyle-phényle.}}{\text{Ꞓ}^6\text{H}^4\left\{\begin{matrix}\text{Ꞓ}^2\text{H}^5\\ \text{Ꞓ}^2\text{H}^5\end{matrix}\right.} + 12\text{Ꝋ} = \underset{\text{Acide téréphtalique.}}{\text{Ꞓ}^6\text{H}^4\left\{\begin{matrix}\text{ꞒꝊ}^2\text{H}\\ \text{ꞒꝊ}^2\text{H}\end{matrix}\right.} + 2\text{ꞒꝊ}^2 + 4\text{H}^2\text{Ꝋ}.$$

Lorsqu'on l'oxyde par l'acide azotique étendu, l'oxydation a lieu comme pour le xylène; un seul atome d'éthyle est oxydé, et il se forme un isomère de l'acide xylique :

$$\text{Ꞓ}^6\text{H}^4\left\{\begin{matrix}\text{Ꞓ}^2\text{H}^5\\ \text{Ꞓ}^2\text{H}^5\end{matrix}\right. + 6\text{Ꝋ} = \text{Ꞓ}^6\text{H}^4\left\{\begin{matrix}\text{ꞒꝊ}^2\text{H}\\ \text{Ꞓ}^2\text{H}^5\end{matrix}\right. + \text{ꞒꝊ}^2 + 2\text{H}^2\text{Ꝋ}.$$

On obtient cet acide, que les auteurs nomment *éthylbenzoïque*, en faisant bouillir pendant deux jours du diéthyle-phényle pur avec de l'acide azotique étendu de 2 volumes d'eau. On se débarrasse des composés nitrés, formés en même temps, en traitant le produit de la réaction, distillé avec de l'eau, par un peu d'étain et d'acide chlorhydrique.

L'acide éthylbenzoïque pur cristallise dans l'eau bouillante en lamelles

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 167.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 176 (1867).

incolores groupées en éventail, et dans l'alcool, en prismes minces fusibles à 110-111°.

L'*éthylbenzoate de baryum* $Ba(C^9H^9O^2),4H^2O$ est soluble dans l'eau, cristallise en lamelles incolores qui s'effleurissent au-dessus de l'acide sulfurique.

Le *sel de calcium* $Ca(C^9H^9O^2) + 4H^2O$ est en cristaux plumeux incolores, réunis en faisceaux.

Le *sel d'argent* $Ag(C^9H^9O^2)$ forme un précipité volumineux blanc, peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en aiguilles incolores.

Le *sel de cuivre* $Cu(C^9H^9O^2)^2$ est un précipité bleu clair, insoluble dans l'eau.

L'acide éthylbenzoïque peut être considéré comme de l'acide bromodracylique dans lequel le brome est remplacé par l'éthyle. Peut-être vaudrait-il mieux le nommer *acide éthyldracylique*.

Par une oxydation plus avancée, il se transforme en acide téréphtalique.

Sur quelques dérivés du cumène, par **M. SCHAPER** (1).

Nitrocumol $C^9H^{11}(AzO^2)$. — Ce composé, qu'on obtient par l'action de l'acide azotique fumant sur le cumol, en lavant ensuite le produit brut à l'eau et à l'ammoniaque, cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 71° et bouillant sans décomposition à 265°.

La *Cumidine* $C^9H^{11}(AzH^2)$ s'obtient par la réduction du nitrocumol par l'étain et l'acide chlorhydrique, à l'état de chlorure double

$$C^9H^{11}(AzH^2)HCl,2SnCl$$

cristallisé en lamelles brillantes. Le chlorhydrate de cumidine, obtenu en décomposant ce sel double par H^2S, forme de longues aiguilles qui, dissoutes dans l'eau, donnent par l'ammoniaque un précipité floconneux de cumidine $C^9H^{11}(AzH^2)$ susceptible de se déposer de sa dissolution aqueuse bouillante en longues aiguilles soyeuses fusibles à 60°.

Le sulfate et l'oxalate de cumidine cristallisent en aiguilles.

En traitant le nitrocumol par l'acide chromique, on obtient de fines aiguilles, fusibles à 195°, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, et qui constituent *l'acide paranitroxylylique* $C^9H^9(AzO^2)O^2$. Son sel de baryum, soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles concentriques: $(C^9H^8AzO^4)^2Ba + 9H^2O$; le sel de calcium, également soluble, ren-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 12.

ferme $6H^2O$. Son éther $C^9H^8(AzO^2)(C^2H^5)O^2$ cristallise en fines aiguilles fusibles à la chaleur de la main. Le cumène donne, par oxydation, de belles tables monocliniques, fusibles à 125°, *d'acide xylylique.*

Sur l'acide éthylpyrophosphorique, par **M. G. DILLING** (1).

L'anhydride phosphorique n'agit pas sur le zincéthyle à la température ordinaire, mais à 140°, dans des tubes scellés, il se forme entre autres produits de l'*éthylpyrophosphate de zinc.* L'auteur a analysé le sel de baryte correspondant; il renferme

$$BaO(C^4H^5)PhO^3,O \text{ ou } 2BaO\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Ph^2O^6,O^2.$$

On peut envisager l'acide éthylpyrophosphorique comme renfermant de l'éthyle à la place d'oxygène (2).

Sur les acides phényle-phosphoriques, par **M. O. REMBOLD** (3).

Ces combinaisons ont d'abord été indiquées par MM. Hlasiwetz et Grabowski. L'anhydride phosphorique se dissout dans l'acide phénique avec une légère élévation de température; peu à peu le mélange devient pâteux et la solution s'arrête; si le mélange renferme un excès d'acide phosphorique, il s'éclaircit au bout de 24 heures et peut alors être étendu d'eau; il renferme les acides phényle- et diphényle- phosphorique. Si l'on sature cette liqueur par un hydrate métallique, on obtient en général un mélange de deux sels. Néanmoins, si l'on sature par de l'hydrate de cuivre, on obtient un sel à composition constante qui se dépose en lamelles d'un bleu verdâtre, peu solubles dans l'eau et renfermant $PhO^4C^6H^5HCu$. En décomposant ce sel par H^2S, on obtient l'acide monophényle-phosphorique. La liqueur, débarrassée d'hydrogène sulfuré, abandonne, par l'évaporation, des cristaux très-solubles, très-acides et fusibles au bain-marie, qui ont pour composition $PhO^4C^6H^5.H^2$.

Le *sel de sodium* est cristallin et déliquescent; celui de potassium forme des écailles très-solubles. Les *sels de baryum* et *de calcium* se déposent en aiguilles.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 266.

(2) Dans cette note préalable l'auteur commet évidemment une erreur; car, en en admettant que l'éthyle remplace l'oxygène, il est clair que la formule qu'il donne pour le sel de baryte est celle de l'*éthylmétaphosphate* et non de l'*éthylpyrophosphate*. (Ed. W.)

(3) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 651.

L'acide diphényle-phosphorique est beaucoup plus difficile à isoler; l'auteur a une fois obtenu son sel barytique $Ph\Theta^4(\text{C}^6H^5)^2Ba$; mais en général on n'obtient ses sels qu'à l'état de mélanges; il a également obtenu une fois, accidentellement, le sel d'argent en cristaux grenus, renfermant :

$$Ph\Theta^4(\text{C}^6H^5)^2Ag.$$

Scrugham a déjà décrit le phosphate tryphénylique

$$Ph\Theta^4(\text{C}^6H^5)^3.$$

Sur l'arsénite glycérique, par M. Hugo SCHIFF.

(Note adressée par l'auteur.)

Les acides sulfoglycérique et phosphoglycérique ont été pendant longtemps les seuls composés connus de la glycérine avec les oxacides inorganiques.

En 1860, l'observation faite par M. Blondlot, que la solubilité de l'acide arsénieux dans l'eau augmente lorsqu'on y ajoute de la glycérine, me conduisit à rechercher la cause de ce phénomène qui réside dans la formation d'un arsénite glycérique dont j'ai pu démontrer l'existence. La synthèse me conduisit alors à la formule :

$$As(C^3H^5)O^3. \text{ (1)}$$

Dans ces derniers temps j'ai lu une note de M. Paraf (2) sur l'application de la solution glycérique de l'acide arsénieux, pour le bousage dans la teinture à la garance et comme fixateur pour les couleurs solubles, surtout celles extraites du goudron. Cette application intéressante m'a engagé à étudier de nouveau la formation et la composition de l'arsénite glycérique.

L'acide arsénieux chauffé avec la glycérine s'y dissout avec dégagement d'eau. Si l'on prend 19 parties de glycérine sirupeuse sur 20 d'acide arsénieux, on obtiendra après le refroidissement une substance transparente d'une couleur ambrée et ayant l'aspect d'une matière grasse. Traitée par l'acétone, pour enlever l'excès de glycérine, cette substance a donné à l'analyse les résultats suivants :

$9^{gr},921$ ont donné	»		As^2O^3	$= 4,495$ As.
$0^{gr},663$	—	$0^{gr},517$	Ac. carb.	$= 0,141$ C.
—	—	$0^{gr},203$	Eau	$= 0,0225$ H.

(1) $C = 12$; $O = 16$; $As = 75$; $H = 1$.

(2) *Le Technologiste*. Juin 1867.

Ces résultats se rapprochent de la formule :

$$As(C^3H^5)O^3.$$

	Calculé.		Trouvé.
As	75	45,7	45,3
3C	36	21,9	21,3
5H	5	3,1	3,4
3O	48	29,3	»
	164	100,0	»

L'arsénite glycérique fond vers 50°; à 70°, il a la consistance d'un sirop; à 110°, celle de l'acide sulfurique fumant. Au-dessus de 250° il se décompose avec dégagement d'hydrogène arsénié et d'autres substances arséniées inflammables qui possèdent une odeur de cacodyle. Le résidu renferme du charbon et de l'arsenic réduit. L'arsénite glycérique est soluble dans la glycérine, dans l'alcool et dans l'eau, mais il se dissout peu dans les dissolvants ordinaires des matières grasses. La solution aqueuse se décompose bientôt en glycérine et en acide. Cet éther ne forme pas d'émulsion avec le suc pancréatique.

Selon M. Schützenberger, l'anhydride acétique forme avec l'acide arsénieux un composé $As(C^2H^3O)O^2$. Sans doute l'anhydride propionique formerait le composé homologue $As(C^3H^5O)O^2$ isomère avec l'arsénite glycérique. Cette isomérie trouve son expression dans les formules :

$$\overset{'''}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}\overset{'''}{As} \qquad C^2H^5,\overset{''}{CO},\left.\begin{matrix}\overset{''}{O}\\O\end{matrix}\right\}\overset{'''}{As}.$$

Arsénite glycérique. Arsénite propionique.

Sur la combinaison du chlorure de bore avec l'éther, par M. Hugo SCHIFF.

— Note adressée par l'auteur. —

A l'occasion de ses recherches sur les combinaisons de l'éther avec les chlorures métalliques, M. Nicklès a communiqué quelques observations sur l'action des gaz chlorhydrique et bromhydrique sur les solutions alcooliques de l'anhydride borique. En distillant les liquides provenant de ces réactions, ce chimiste croit avoir obtenu des composés particuliers de l'éther avec le chlorure et le bromure de bore. Le chlorure éthéré hydraté aurait la formule :

$$2BCl^3,5C^4H^{10}O + 9H^2O.$$

J'ai rappelé ces expériences lors de mes recherches sur les éthers boriques (1), et j'ai obtenu des résultats qui diffèrent essentiellement de ceux de M. Nicklès. D'après mes recherches antérieures, on sait que la solution alcoolique de l'anhydride borique doit être considérée comme une solution alcoolique d'éther borique. Le gaz chlorhydrique n'agit pas sur l'éther contenu dans cette solution, mais si cette dernière est assez concentrée, l'acide opère une séparation partielle de l'alcool et de l'éther borique. Dans ce cas, l'éther mélangé d'un peu d'alcool forme une couche limpide, surnageant un liquide plus dense, qui contient presque tout l'acide chlorhydrique. Si la solution alcoolique de l'anhydride borique est diluée, on obtient seulement le liquide dense et fumant. Le résultat est le même si l'on fait passer le gaz chlorhydrique pendant que l'anhydride se dissout. Si l'on distille les produits de la réaction, la plus grande partie passe entre 85 et 95°; mais ce qui passe n'est autre chose qu'un mélange d'alcool, d'éthers boriques, de chlorure d'éthyle, d'acide chlorhydrique et d'un peu d'eau, mais nullement un composé de l'éther avec le chlorure de bore. Les vapeurs d'acide borique observées par M. Nicklès proviennent du borate triéthylique, qui se volatilise facilement à la température ordinaire. L'erreur de M. Nicklès est excusable si l'on a égard à la circonstance qu'avec ces vapeurs d'acide borique il se volatilise du gaz chlorhydrique et que, jusque dans ces derniers temps, on ne se doutait nullement de la formation du borate triéthylique par l'action de l'alcool sur l'anhydride borique.

Si l'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique de borate triéthylique, l'éther se sépare bientôt. Après le refroidissement, on a deux couches, dont l'inférieure se comporte entièrement comme le liquide obtenu d'après le procédé de M. Nicklès. L'acide chlorhydrique aqueux et concentré peut pareillement être dilué par l'alcool, de sorte que l'éther borique se dissout sans décomposition, et ce liquide possède sensiblement les propriétés des couches inférieures dans les expériences précédentes. L'éther éthylique pur, saturé d'acide chlorhydrique, n'agit pas sur l'anhydride borique. Les résultats obtenus par M. Nicklès tiennent sans doute à la présence d'un peu d'alcool dans l'éther qu'il a employé. Un dernier fait qui parle contre l'opinion de M. Nicklès, c'est que le chlorure de bore se décompose spontanément au contact de l'alcool en acide chlorhydrique et en éther borique.

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 697 et LXII, 397. — Voyez aussi *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 36 (1866).

J'avais répété les expériences de M. Nicklès dans l'espoir d'obtenir des éthylchlorhydrines boriques. J'ai essayé de préparer ces composés par l'action du perchlorure de phosphore et du trichlorure d'antimoine sur le borate triéthylique, sans que ces expériences m'aient donné un résultat plus favorable. Le chlorure de phosphore agit sur le borate en deux phases qui peuvent être représentées par les équations :

$$\text{I.}\quad 2BoEt^3O^3 + 2PhCl^5 = 2PhOCl^3 + 4EtCl + 2BoEtO^2.$$
$$\text{II.}\quad 2BoEtO^2 + PhCl^5 = PhOCl^3 + 2EtCl + Bo^2O^3.$$

Le chlorure d'antimoine fournit du borate monoéthylénique et de l'éther éthylique selon l'équation :

$$2BoEt^3O^3 + SbCl^3 = SbOCl + 2EtCl + Et^2O + 2BoEtO^2.$$

Ce chlorure agit sur l'alcool d'après l'équation :

$$4EtHO + SbCl^3 = SbOCl + 3EtCl + Et^2O + 2H^2O.$$

On voit donc que l'action du chlorure d'antimoine sur le borate éthylique est analogue à l'action de ce chlorure sur l'hydrate éthylique.

Sur quelques nouveaux acides organiques, par M. H. KAEMMERER (1).

L'auteur a fait réagir le sodium pur sur les acides organiques en l'absence de l'eau, au lieu d'employer l'amalgame de sodium et des solutions aqueuses. L'acide citrique, parfaitement sec, en suspension dans l'éther anhydre, a été traité par le sodium; le sel de soude qui en résulte correspond à un acide qui renferme 2 atomes d'hydrogène de plus que l'acide citrique; l'auteur le nomme *acide hydrocitrique*. La réaction se fait évidemment en deux phases; le sodium commence par déplacer une quantité équivalente d'hydrogène, puis il se fixe purement et simplement. L'existence de cet acide hydrocitrique montre que l'acide citrique n'est pas une combinaison saturée.

Pour préparer de plus grandes quantités d'acide hydrocitrique, on dissout l'acide citrique dans l'alcool absolu, et l'on y ajoute 3 molécules de sodium pour 1 d'acide citrique; on met tout le sodium à la fois, en gros morceaux; si le liquide devient trop épais, on peut y ajouter plus tard de l'alcool. Quand tout le sodium a disparu, ce qui a lieu après cinq à six jours, on distille l'alcool, on reprend le résidu salin par l'eau, et on transforme le sel de soude en sel de plomb inso-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 709.

luble, qui, traité par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide hydrocitrique $C^6H^{10}O^7$, qui reste, après concentration, à l'état d'une masse élastique fournissant peu à peu de petits cristaux transparents lorsqu'on la sèche dans le vide. Par une dessiccation plus avancée, ces cristaux deviennent opaques et donnent une masse dure porcelanée, d'une odeur butyreuse. Cet acide est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, de sorte que sa dissolution aqueuse peut être précipitée par l'alcool; il se rapproche ainsi de l'acide mucique, dont il diffère par O en moins.

L'acide hydrocitrique est déliquescent, fusible vers 100°. L'acétate de plomb y produit un précipité qui devient cristallin à chaud. Les chlorures de baryum et de calcium le précipitent également, mais seulement après neutralisation. Le sulfate de cuivre y donne un précipité d'un vert pâle; les sels de zinc, un précipité cristallin; le chlorure ferrique, un précipité jaune clair, et l'azotate d'argent, un précipité blanc amorphe très-réductible.

L'acide hydrocitrique est tribasique. Le sel de sodium

$$C^6H^7Na^3O^7 + {}^{11}/_2\,H^2O$$

cristallise en prismes rhomboïdaux, présentant des facettes très-brillantes. Les sels de calcium et de baryum renferment

$$C^6H^7Ca^3O^7 + 3H^2O \text{ et } C^6H^7Ba^3O^7 + {}^3/_2\,H^2O;$$

le sel de plomb desséché à 100° est anhydre; le sel d'argent desséché à 60°, renferme

$$C^6H^7Az^3O^7 + H^2O.$$

Par la distillation sèche, l'acide hydrocitrique donne un acide pyrogéné, dont le sel de potasse est déliquescent et donne un précipité blanc avec BaCl, mais pas avec CaCl. Le chlorure ferrique y produit un précipité rouge brun. Son sel d'argent est soluble à l'ébullition et facilement réductible.

L'acide malique, traité comme l'acide citrique par le sodium, donne un acide qui ressemble beaucoup à l'acide hydrocitrique; les réactions de cet acide hydrogéné ont beaucoup d'analogies avec celles de l'acide malique; il s'en distingue en ce que, neutralisé, il donne un précipité jaune avec le chlorure ferrique. Son sel de chaux forme des cristaux transparents, très-brillants, solubles, qui ont pour composition :

$$C^7H^6Ca^2O^5 + {}^5/_2H^2O.$$

L'acide succinique, traité par le sodium, ne donne que du succinate de soude. — L'*acide tartrique*, traité de même, paraît donner un nouvel acide qui, séparé comme l'acide hydrocitrique, est insoluble dans

l'alcool et cristallisable, précipitable en brun rouge par le chlorure ferrique, après concentration, et ne précipitant pas le chlorure de calcium. Son sel d'argent est insoluble dans l'eau, et inaltérable par l'eau bouillante et par l'ammoniaque.

Sur l'acide disulfophénique, par M. KEKULÉ (1).

M. Griess, dans ses belles recherches sur les composés diazotés, a décrit un acide dont le sel de baryte renferme :

$$C^6H^6Ba^2S^2O^8, + {}^7/_2H^2O$$

et le sel d'argent

$$C^6H^4Ag^2S^2O^7;$$

il regarde cet acide comme résultant de l'union du phénylène C^6H^4 avec 2 molécules d'acide sulfurique; il attribue à cet acide deux ordres de basicité : dans le sel d'argent, il est bibasique; dans celui de baryum et de plomb, il est tétrabasique. Les considérations de l'auteur sur les composés diazotés lui font penser que cet acide est de l'acide disulfophénique. Pour vérifier ce fait, il a préparé l'acide disulfophénique par l'action de l'acide sulfurique fumant sur le phénol. L'acide ainsi obtenu est tout à fait identique avec celui de M. Griess. Le sel de baryte de ces deux acides cristallise en beaux prismes qui renferment :

$$C^6H^4BaS^2O^7 + 4H^2O;$$

cette eau se dégage à 160°. Le sel d'argent renferme $C^6H^4Ag^2S^2O^7$, et celui de potasse

$$C^6H^4K^2S^2O^7 + H^2O.$$

L'acide disulfophénique est à l'acide sulfophénique ce que le dibromophénol est au monobromophénol :

$$C^6H^4\left\{\begin{array}{l}SO^3H\\OH\end{array}\right. \qquad\qquad C^6H^3\left\{\begin{array}{l}SO^3H\\SO^3H\\OH\end{array}\right.$$

Acide sulfophénique. Acide disulfophénique.

Le premier est l'acide phénylsulfurique, qui, d'après les vues de l'auteur, renferme le résidu (SO^3H) dans le radical phényle, et non comme remplaçant l'hydroxyle OH; le second renferme deux résidus (SO^3H). Au reste, d'après les considérations de l'auteur sur les substances aromatiques, il doit exister 6 acides disulfophéniques.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 693.

Sur l'acide chlorophénylsulfurique et quelques-uns de ses dérivés, par MM. R. OTTO et BRUNNER (1).

Le chlore, en agissant sur l'acide phénylsulfureux, ne produit pas de dérivés de substitution chlorés, mais un chlorure d'acide, le chlore prenant la place de l'hydrogène typique :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5SO \\ H\end{matrix}\right\}O + Cl^2 = \left.\begin{matrix}C^6H^5SO^2 \\ Cl\end{matrix}\right\}.$$

Chlorure phénylsulfurique.

Il fallait donc chercher à produire autrement des dérivés de substitution. L'amalgame de sodium transformant le chlorure phénylsulfurique en acide phénylsulfureux, il était présumable qu'il tranformerait de même le chlorure phénylsulfurique chloré en acide phénylsulfureux chloré.

Acide chlorophénylsulfurique $\left.\begin{matrix}C^6H^4Cl \\ SO^2 \\ H\end{matrix}\right\}O$. — On le prépare en ajoutant goutte à goutte du chlorure de phényle (chlorobenzine) bouillant à 134-138° dans l'acide sulfurique fumant; on étend d'eau; on sature par le carbonate de plomb et l'on sépare la solution filtrée ; celle-ci abandonne du phényl-sulfate de plomb

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^4ClSO^2)^2 \\ Pb\end{matrix}\right\}O^2, H^2O$$

en tables rhomboïdales d'un éclat soyeux. La solution de ce sel, traitée par H^2S et évaporée au bain-marie, fournit l'acide libre en longues aiguilles blanches déliquescentes. On obtient également cet acide, comme produit accessoire, lorsqu'on traite la chlorobenzine par l'anhydride sulfurique.

Les chlorophénylsulfates sont solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, et supportent une température de 200° sans se décomposer.

Le *sel de sodium*

$$3\left[\left.\begin{matrix}C^6H^4ClSO^2 \\ Na\end{matrix}\right\}O\right] + 2H^2O$$

forme des lamelles quadrangulaires rhomboïdales insolubles dans l'alcool absolu.

Le *sel de potassium* cristallisé dans l'alcool est anhydre.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 144.

Le *sel de calcium* forme de petites aiguilles brillantes :

$$4\left\{\left.\begin{matrix}(C^6H^4ClSO^2)^2\\ Ca\end{matrix}\right\}O^2\right\},5H^2O.$$

Il en est de même du sel de baryum qui renferme H^2O.

Le *sel de cuivre* constitue des aiguilles brillantes, d'un bleu verdâtre, efflorescentes; desséché au-dessus de l'acide sulfurique, il renferme :

$$3\left\{\begin{matrix}(C^6H^4ClSO^2)^2\\ Cu\end{matrix}\right\}5H^2O.$$

L'*éther* s'obtient facilement par l'action de l'alcool absolu sur le chlorure chlorophénylsulfurique; c'est un liquide incolore, se décomposant par l'ébullition, plus dense que l'eau, dans laquelle il est insoluble, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Chlorure chlorophénylsulfurique $\left.\begin{matrix}C^6H^4ClSO^2\\ Cl\end{matrix}\right\}$. — Se produit par l'action de $PhCl^5$ sur le chlorophénylsulfate de sodium, lorsqu'on reprend le produit de la réaction par l'eau et qu'on fait cristalliser dans l'éther anhydre exempt d'alcool. Il forme des prismes limpides à quatre pans, striés, ou des tables rhomboïdales volumineuses. Insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool, l'éther et la benzine. Il fond à 50°; traité par la potasse, il donne du chlorure et du phénylsulfate de potassium. L'acide azotique concentré le dissout à froid et l'abandonne de nouveau lorsqu'on étend d'eau; à chaud, il le transforme en acide nitro-chlorophénylsulfurique.

Chlorophénylsulfamide $\left.\begin{matrix}C^6H^4ClSO^2\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$. — S'obtient par l'action de l'alcool ammoniacal sur le chlorure précédent; il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther, cristallise en prismes rhomboïdaux minces fusibles à 143-144°.

Sulfhydrate de chlorophényle $\left.\begin{matrix}C^6H^4Cl\\ H\end{matrix}\right\}S$. — Belles lamelles minces rhomboïdales, d'un aspect gras, qui s'obtiennent par l'action du zinc, en présence de l'acide sulfurique, sur le chlorure de chlorosulfophényle. En soumettant le produit de la réaction à la distillation, le sulfhydrate passe avec la vapeur d'eau. Ce corps se forme d'après l'équation :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^4ClSO^2\\ Cl\end{matrix}\right\}+6H=\left.\begin{matrix}C^6H^4Cl\\ H\end{matrix}\right\}S+2H^2O+HCl.$$

Soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, fusible à 53-54°, volatil sans décomposition. Il forme, avec le chlorure mercu-

rique, un précipité cristallin blanc, insoluble dans l'eau bouillante; avec les sels de plomb, un précipité cristallin d'un jaune citron, fusible sans décomposition en un liquide rouge. Il renferme :

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^4Cl)^2\\ Pb\end{matrix}\right\} S^2.$$

Bisulfure de chlorophényle $\left.\begin{matrix}C^6H^4Cl\\ C^6H^4Cl\end{matrix}\right\} S^2$. — Se forme facilement par l'action de l'acide azotique chaud, à 1,12 de densité, sur le sulfhydrate :

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^6H^4Cl\\ H\end{matrix}\right\} S\right) + O = \left.\begin{matrix}C^6H^4Cl\\ C^6H^4Cl\end{matrix}\right\} S^2 + H^2O.$$

On le purifie par cristallisation dans l'alcool; il est insoluble dans l'eau inodore, cristallisable en lamelles hexagonales fusibles à 71°. Il distille sans altération; traité par le zinc et l'acide sulfurique, il régénère le sulfhydrate.

Acide chlorophénylsulfureux. — Cet acide se forme par l'action de l'amalgame de sodium sur le chlorure chlorophényl-sulfurique dissous dans la benzine; on le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, après l'avoir séparé de son sel de sodium par l'acide chlorhydrique. Il forme de petites aiguilles transparentes ou des prismes rhomboïdaux à quatre pans, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, fusibles à 88-90°. Cet acide est bibasique; il renferme

$$\left.\begin{matrix}C^6H^6Cl\\ SO\\ H\end{matrix}\right\} O.$$

Le *sel de sodium* $\left.\begin{matrix}C^6H^4ClSO\\ Na\end{matrix}\right\} O,2H^2O$ est soluble dans l'eau, cristallisable dans l'alcool bouillant en tables rhomboïdales transparentes, devenant opaques par perte d'eau.

Le *sel de calcium* est anhydre; il cristallise dans l'eau en petites aiguilles.

Le *sel de plomb*, très-peu soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles confuses anhydres.

L'*éther* $\left.\begin{matrix}C^6H^4ClSO^2\\ C^2H^5\end{matrix}\right\} O$ s'obtient par l'ébullition de l'acide libre avec une solution alcoolique d'acide chlorhydrique. Aiguilles incolores insolubles dans l'eau, fusibles à 123°.

Le chlore agit sur l'acide chlorophényl-sulfureux en le transformant en chlorure chlorophényl-sulfurique fusible à 50°. Traité par l'hydrogène naissant, produit par le zinc et l'acide sulfurique, l'acide chlo-

rophényl-sulfureux se transforme en sulfhydrate. Il se rapproche beaucoup, par ses propriétés, de l'acide phényl-sulfureux, mais il s'oxyde beaucoup plus difficilement.

Le *chlorotoluène* C^6H^4Cl,CH^3 se dissout dans l'acide sulfurique fumant, comme la chlorobenzine, tandis que le chlorure de benzyle

$$C^6H^5,CH^2Cl$$

se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique et des produits résineux.

Sur la constitution de l'acide succinique, par M. WICHELHAUS (1).

D'après la formation de l'acide succinique par le dicyanure d'éthylène, on le considère généralement comme étant de l'acide bicarbéthylénique. M. Claus, partant de l'hypothèse que l'acide succinique et l'acide obtenu par M. H. Müller à l'aide de l'acide cyanopropionique sont identiques, représente cet acide comme de l'acide *bicarbéthylidénique :*

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH(CO,OH)^2. \end{array}$$

Or, ces deux acides ne sont pas identiques; l'acide succinique fond à 180° et se dissout dans 23 parties d'eau froide; celui de M. Müller fond à 130°, se dissout dans 5,4 parties d'eau froide et ne précipite pas le chlorure ferrique après neutralisation. A l'époque où M. Müller découvrit cette réaction, on ne connaissait qu'*un seul* acide chloropropionique ; or on peut en préparer un autre par l'acide glycérique; cet acide β chloropropionique, traité par l'oxyde d'argent, ne donne pas d'acide lactique, mais un nouvel acide $C^3H^4O^4$. Lorsqu'on transforme cet acide β en acide cyanopropionique, on peut, par l'action de la potasse bouillante, préparer avec ce dernier un acide ressemblant tout à fait à l'acide succinique, fusible entre 170 et 180°, offrant la même solubilité et les mêmes caractères chimiques que l'acide succinique proprement dit (2). L'acide β chloropropionique paraît donc être le point de départ de la synthèse de l'acide succinique, et l'auteur pense qu'il faut toujours envisager cet acide comme étant de l'acide bicarbéthylénique

$$\begin{array}{l} CH^2,CO,OH \\ | \\ CH^2,CO,OH. \end{array}$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 247.

(2) Le rendement est extrêmement faible; il est probable que l'acide formé éprouve lui-même une décomposition pa a potasse.

Transformation de l'acide benzoïque en acide succinique,
par MM. WEISNER et SHEPARD (1).

Les recherches physiologiques des auteurs les ont conduits à observer la transformation de l'acide benzoïque en acide succinique dans l'économie. On peut opérer la même transformation en dehors de l'économie en faisant bouillir l'acide benzoïque avec du bioxyde de plomb, en présence d'un peu d'acide sulfurique : il se dégage de l'acide carbonique, et si l'on interrompt l'opération avant que tout l'acide benzoïque ait disparu, on trouve dans la solution de l'acide succinique ; on n'en trouve jamais beaucoup, puisqu'il s'oxyde lui-même en présence du bioxyde de plomb ; il faut qu'il reste toujours beaucoup d'acide benzoïque inaltéré, ce qu'on reconnaît facilement par l'aspect de la cristallisation que produit une goutte de la liqueur déposée sur une lame de verre. Cette transformation peut s'expliquer par l'équation :

$$C^7H^6O^2 + 8O = C^4H^6O^4 + 3CO^2.$$

Sur l'acide paroxybenzoïque, par M. BARTH (2).

L'auteur a montré récemment que la tyrosine, sous l'influence de la potasse en fusion, donne de l'acide paroxybenzoïque (3) ; il y avait donc là une indication pour produire artificiellement la tyrosine, puisque cet acide paroxybenzoïque peut encore s'obtenir autrement, notamment par l'acide anisique, comme l'a fait voir M. Saytzeff. L'auteur a constaté aussi que cet acide peut se transformer en acide protocatéchique. D'autres auteurs se sont occupés de cet acide ; M. Graebe en a étudié l'éther ; MM. Ladenburg et Fitz ont fait connaître les acides méthyle et éthyle-paroxybenzoïques.

Paroxybenzoates basiques. — M. Ladenburg a indiqué l'existence d'un sel basique de potassium. On obtient plus facilement le sel barytique en formant d'abord le sel barytique neutre, dont on traite ensuite la solution par de la baryte ; il se sépare ainsi une poudre cristalline grenue presque insoluble dans l'eau froide,

$$C^7H^4\overset{''}{B}aO^3.$$

Acides nitroparoxybenzoïques. — L'acide binitré qu'on obtient par l'ac-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 752.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. C, p. 366 (1867), n° 6.
(3) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V, p. 306 (1866).

tion de l'acide azotique à 1,40 de densité, forme des aiguilles d'un jaune pâle, solubles dans l'eau; à la lumière, il se colore en jaune citron. L'acide mononitré $C^6H^5(AzO^2)O^3$ s'obtient en employant le même acide étendu de 1/6 de son volume d'eau; par le refroidissement, il se dépose en lamelles couleur de chair. Ces deux acides nitrés, traités par l'étain et l'acide chlorhydrique, donnent les acides amidés en combinaison chlorhydrique et unis à du chlorure stanneux.

Paroxybenzoate d'éthyle $C^7H^5(C^2H^5)O^3$. — L'auteur l'a obtenu d'abord en faisant agir une solution alcoolique d'iode sur l'huile paroxybenzoïque, dans le but d'y fixer de l'iode et de faire agir alors l'éthylamine sur le produit iodé :

$$\underset{}{C^7H^5IO^3} + \underset{\text{Ethylamine.}}{C^2H^7Az} = \underset{\text{Tyrosine (?)}}{C^9H^{11}AzO^3} + HI.$$

L'éther obtenu ainsi est identique avec celui de M. Graebe.

Dérivés nitrés du paroxybenzoate d'éthyle. — Ces éthers mono- et binitrés s'obtiennent dans les mêmes circonstances que les acides nitrés correspondants. L'un et l'autre cristallisent dans l'alcool et sont fusibles au-dessous de 100°. L'éther mononitré est réduit énergiquement par l'étain et l'acide chlorhydrique; dans cette réduction, il devrait se former de la tyrosine,

$$C^7H^4(C^2H^5)(AzO^2)O^3 + 6H = C^9H^{11}AzO^3 + 2H^2O.$$

Après avoir séparé l'étain par l'hydrogène sulfuré, filtré et concentré, la solution donne un chlorhydrate qui renferme

$$C^9H^{11}AzO^3,HCl$$

qui forme des lamelles incolores et dont la solution, même très-étendue, colore les sels ferriques en rouge, ce que ne fait pas la tyrosine; le produit obtenu est donc isomérique avec le chlorhydrate de tyrosine et a pour formule :

$$C^7H^4(C^2H^5,AzH^2)O^3 + HCl.$$

L'amidoparoxybenzoate d'éthyle qu'il renferme se décompose très-facilement quand on veut l'isoler; l'éthyle s'en sépare très-facilement et l'on obtient l'acide amidoparoxybenzoïque. Le sulfate de cette amide qui se sépare en aiguilles cristallines lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique au chlorhydrate correspondant, est remarquable par la belle couleur rouge qu'il donne par l'action de l'acide azotique. L'acide amidoparoxybenzoïque libre s'obtient en décomposant le sulfate par la baryte, puis l'amidoparoxybenzoate de baryte par l'acétate de plomb, enfin celui-ci, après cristallisation, par l'hydrogène sulfuré;

il se présente en belles aiguilles formées de scalénoèdres hexagonaux microscopiques ; il est très-altérable et se colore facilement. Son analyse a conduit à la formule

$$C^7H^5(AzH^2)O^3 + 1/2H^2O.$$

Bromoparoxybenzoate d'éthyle $C^7H^3Br^2,C^2H^5,O^3$. — En flocons volumineux blancs solubles dans l'alcool étendu, d'où il se dépose en aiguilles courtes et brillantes. On l'obtient en ajoutant un léger excès d'eau bromée à l'éther paroxybenzoïque dissous dans l'alcool et additionné d'eau jusqu'à ce que la dissolution soit sur le point de précipiter.

Acide iodoparoxybenzoïque. — Cet acide ne se formant pas directement, l'auteur a chauffé à 100° de l'acide paroxybenzoïque avec de l'iodate de potassium et de l'acide sulfurique ; la réaction met de l'iode et du gaz en liberté, et il se produit un corps résineux qui vient surnager. Ce corps, après refroidissement, est cassant, brun clair, soluble dans la potasse, d'où l'acide chlorhydrique le précipite en flocons ; il se dépose de l'alcool en masse confusément cristalline, ne se prêtant pas à l'analyse. L'auteur a fait agir ce corps sur de l'éthylamine pour produire de la tyrosine, mais le résultat a été négatif. Traité par la potasse en fusion, il donne de l'acide protocatéchique et de l'iodure de potassium,

$$C^7H^5IO^3 + KHO = C^7H^6O^4 + KI,$$

et en même temps un corps gélatineux qui n'a pas été examiné.

Action de $PhCl^5$ *sur l'acide paroxybenzoïque.* — Le principal produit de cette réaction est, comme l'ont déjà montré MM. Ladenburg et Fitz, une huile incolore se dédoublant par l'eau, d'après ces chimistes, en acides chlorhydrique et monochlorodracylique. L'auteur a, en outre, observé dans cette décomposition la formation d'un acide phosphoré dont il n'a pas fait l'étude, faute de matière.

Suivant l'auteur, la potasse transforme beaucoup plus facilement que l'acide iodhydrique l'acide anisique en acide paroxybenzoïque. Pour cela, on dissout une partie d'acide anisique et 3 à 4 parties de potasse dans la plus faible quantité d'eau possible, on évapore et on chauffe jusqu'à ce que le produit ne se boursoufle plus, puis on reprend l'eau, on ajoute de l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther. Comme c'est par le même moyen que l'auteur a transformé la tyrosine en acide paroxybenzoïque, il pense qu'elle peut tout aussi bien être un dérivé de l'acide anisique.

L'acide bromanisique, fondu avec de la potasse, donne de l'acide protocatéchique, comme l'acide iodoparoxybenzoïque.

L'acide bibromanisique devrait donner de même un isomère de l'acide gallique, mais il est inconnu; le bibromoparoxybenzoate d'éthyle que l'on peut obtenir devrait se décomposer de même, mais, dans ce cas encore, il se forme de l'acide protocatéchique $C^7H^6O^4$ et non de l'acide gallique $C^7H^6O^5$;

$$C^7\left\{\begin{matrix} Br^2 \\ H^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}O^3 + 3H^2O = C^7H^6O^4 + C^2H^4O^2 + 2HBr + 2H.$$

Recherches sur quelques dérivés de l'acide cinnamique, par M. GLASER (1).

M. Swarts, en faisant réagir le sodium et l'acide carbonique sur le monobromostyrol, a obtenu l'acide cinnamique, qu'on peut en conséquence envisager comme l'*acide phénylacrylique* $C^6H^5.C^3H^3O^2$, le styrol lui-même C^8H^8 étant du *phénylvinyle* $C^6H^5C^2H^3$. Les recherches de M. Erlenmeyer et de M. Schmitt ont fait connaître deux dérivés de l'acide cinnamique, par addition soit d'hydrogène, soit de brome : l'acide hydrocinnamique et l'acide bibromocinnamique, qui sont les *acides phénylpropionique* et *phénylbibromopropionique*.

Pensant que, dans des conditions différentes de température, le chlore donnerait, en agissant sur l'acide phénylpropionique, des dérivés différents, par exemple, l'*acide chlorophénylpropionique* et l'*acide phénylchloropropionique*, l'auteur a soumis ce corps à l'action du chlore, à froid et à la température de 160°. Il a obtenu dans les deux cas le même produit de substitution; cependant l'action du brome est différente dans les deux cas, seulement la différence n'est pas dans le sens indiqué. A 160°, la vapeur de brome transforme l'acide phénylpropionique ou hydrocinnamique en acide cinnamique :

$$C^9H^{10}O^2 + Br^2 = C^9H^8O^2 + 2HBr.$$

A froid, au contraire, il se forme de l'*acide hydrocinnamique monobromé*

$$C^9H^9BrO^2.$$

Cet acide est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool faible, d'où il cristallise en aiguilles aplaties; il fond à 135° et bout sans altération à 250° sous une pression de 30 à 34 mill. Le sel de baryte cristallise en petits prismes; le sel d'argent, incristallisable, se décompose à 170°.

Par l'action de 2 molécules de brome sur l'acide hydrocinnamique, il se produit l'*acide bibromé* $C^9H^8Br^2O^2$. Celui-ci constitue une huile

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 696, et t. III, p. 65.

jaunâtre qui se prend peu à peu en une masse cristalline soluble dans l'alcool. L'eau bouillante le décompose; il se forme un hydrocarbure bromé, de l'acide carbonique, et un acide qui se sépare en gouttelettes par le refroidissement. Une solution alcoolique d'azotate d'argent produit une décomposition analogue; il se sépare du bromure d'argent; il en est de même de la potasse alcoolique, qui donne du bromure de potassium et le sel de potasse d'un acide cinnamique bromé.

L'acide hydrocinnamique bibromé est un isomère de l'*acide bibromocinnamique*, obtenu par M. Schmitt en fixant du brome sur l'acide cinnamique. L'acide bibromocinnamique est fusible à 195°; traité par la potasse alcoolique, il donne deux acides cinnamiques bromés isomères, qu'on peut séparer par précipitations fractionnées. Le premier qui se précipite est :

L'*acide α bromocinnamique* $C^9H^7BrO^2$; il cristallise dans l'eau en aiguilles quadrangulaires fusibles à 130° et volatiles sans décomposition. Il donne des sels cristallisables; le sel d'argent, chauffé à 150°, au contact de l'eau, ne donne pas de bromure d'argent. Traité par l'amalgame de sodium, il donne de l'acide hydrocinnamique. Il absorbe la vapeur de brome en produisant de l'*acide α tribromophénylpropionique* $C^9H^7Br^3O^2$ qui cristallise, dans l'alcool faible, en aiguilles aplaties.

L'*acide β bromocinnamique* cristallise dans l'éther en prismes rhomboïdaux, fusibles à 120° et se transformant, par une distillation ménagée, en acide α. Ses sels cristallisent mal. Son sel d'argent se décompose à 170° en présence de l'eau. Il se transforme en acide hydrocinnamique par l'action de l'amalgame de sodium; il absorbe le brome pour former l'*acide β tribromophénylpropionique*, qui diffère de l'acide α tribromophénylpropionique. L'auteur rend compte de l'isomérie des acides bromocinnamiques par les formules suivantes :

C^6H^5	C^6H^5	C^6H^5	C^6H^5
|	|	|	|
CHH	CHH	CAH	CHA
|	|	|	|
CHH	$CBrBr$	$CBrA$	$CABr$
|	|	|	|
$COOH$	$COOH$	$COOH$	$COOH$
Acide hydrocinnamique.	Acide bibromocinnamique.	Acide α bromocinnamique.	Acide β bromocinnamique.

La lettre A indique les affinités libres placées, comme on voit, d'une manière différente dans les deux acides bromés.

Sels des acides α et β bromocinnamiques. — Le sel de potassium α, très-soluble dans l'eau et l'alcool, cristallise en aiguilles; le sel β est déliquescent, et très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le sel d'ammo-

nium α $AzH^4,C^9H^6BrO^2$ cristallise en faisceaux de sa solution aqueuse bouillante; il est moins soluble dans l'alcool.

Le *sel de baryum* α, $Ba(C^9H^6BrO^2)^2$ se dépose en lamelles brillantes peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, tandis que le sel β forme des aiguilles déliquescentes très-solubles. Le *sel de zinc* α est plus soluble que le sel de baryum. Le *sel de plomb* α cristallise en lamelles rhomboïdales très-peu solubles dans l'eau froide; le sel β forme un précipité caillebotté qui s'agglutine par l'ébullition. Les sels d'argent α et β se distinguent, comme on l'a vu, par leur différence de stabilité.

Acide phénylmonobromolactique $C^9H^9BrO^3$. Cet acide se forme soit lorsqu'on décompose par l'eau bouillante l'acide bibromocinnamique obtenu par l'addition du brome à l'acide cinnamique, soit lorsque l'on fixe l'acide hypobromeux sur l'acide cinnamique. Il cristallise dans l'eau en prismes carrés ou en écailles hexagonales renfermant $^1/_2H^2O$, fusibles à 123°. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; ce dernier le dépose en petits prismes carrés fusibles à 125°; il n'est pas volatil sans décomposition. L'auteur n'a pas pu encore en obtenir de sels. Traité par l'acide bromhydrique, il reproduit l'acide bibromocinnamique. L'acide chlorhydrique le transforme en acide phénylchlorobromopropionique $C^9H^8ClBrO^2$, cristallisable en lamelles rhomboïdales, fusibles à 175° en se décomposant. Le même acide se forme par l'action de HBr sur l'*acide phénylchlorolactique* $C^9H^9ClO^3$. Ce dernier cristallise en lamelles et s'obtient par addition d'acide hypochloreux à l'acide cinnamique.

Traité par différents agents, l'acide $C^9H^9BrO^3$ donne les acides suivants :

1° L'*acide phényl-lactique* $C^9H^{10}O^3$, qui s'obtient par l'action de l'amalgame de sodium; c'est une masse cristalline blanche, fusible à 82°; son sel d'argent est un précipité blanc, soluble dans l'eau bouillante. Traité par l'eau bouillante, l'acide phényl-lactique se transforme en un corps moins fusible, cristallisable dans l'eau. Traité par HCl ou HBr, il donne des lamelles rhomboïdales groupées en étoiles $C^9H^9ClO^2$ et $C^9H^9BrO^2$.

Traité par la potasse alcoolique, ce dernier corps abandonne de l'acide bromhydrique et fournit de l'acide cinnamique fusible à 134°.

2° L'*acide phényloxyacrylique* $C^9H^8O^3$ s'obtient par l'action de la potasse alcoolique sur l'acide phényl-monolactique; il se sépare de son sel potassique, par l'addition d'un acide, à l'état de gouttelettes oléagineuses qui se concrètent en lamelles cristallines. Le sel potassique

cristallise en lamelles rhomboïdales, et le sel d'argent en lamelles hexagonales.

3° L'*acide phénylbioxypropionique* $C^9H^{10}O^4$, qui se forme par l'action de l'azotate d'argent sur une solution d'acide phénylmonobromolactique dans l'ammoniaque faible, forme une huile que l'on peut distiller dans un courant de vapeur d'eau. Son sel d'argent, peu soluble dans l'eau, se précipite en flocons formés de fines aiguilles (1).

Sur le tannin des marrons d'Inde, par M. ROCHLEDER (2).

Ce tannin, qui est contenu dans toutes les parties du maronnier, est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et se colore en brun en absorbant l'oxygène de l'air. Le chlorure ferrique le colore en vert intense. Sa composition correspond à la formule $C^{52}H^{24}O^{24}$. Sa solution, chauffée à 100° avec HCl, se colore en rouge cerise. Nous ne pouvons pas suivre l'auteur dans l'étude détaillée de ce composé, et nous ne pouvons énoncer que sommairement les faits. Traité par le bichromate de potasse, ce tannin, en perdant de l'hydrogène, et en se combinant à de l'oxygène, se transforme en une autre substance $C^{52}H^{22}O^{26}$, pulvérulente, d'un rouge brun. Traité par la potasse, puis précipité par HCl, il se transforme en un précipité de couleur chamois, soluble dans l'eau bouillante, et renfermant $C^{52}H^{24}O^{26}$; mais il ne paraît pas former de combinaisons définies avec les bases. Traité à chaud par les acides minéraux étendus, il donne deux nouveaux corps qui renferment :

$$C^{52}H^{22}O^{22} \quad \text{et} \quad C^{52}H^{20}O^{20}.$$

Chauffé seul, à l'abri de l'air, il se transforme en un anhydride $C^{52}H^{22}O^{22}$ qui, par une simple ébullition avec l'eau, reproduit le tannin primitif.

Enfin, ce tannin et ses dérivés, par perte d'eau, se transforme, sous l'influence de la potasse en fusion, en phloroglucine et acide pyrocatéchique.

(1) Dans l'intervalle de la publication de ces deux notes de l'auteur, M. Erlenmeyer a produit une réclamation de priorité (*Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 747) fondée sur la découverte de l'acide hydrocinnamique, publiée par lui en 1864. Nous ne pouvons suivre M. Erlenmeyer dans le détail de sa réclamation, en partie fondée; l'auteur s'était cru autorisé, par le temps écoulé depuis cette publication, à poursuivre et à publier ses recherches sur ce sujet. (*Rédact.*)

(2) *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie zu Wien*, 1866. — *Journal für praktische Chemie*, t. C, p. 346 (1867), n° 6.

Sur un dérivé de l'acide rufigallique, par **M. MALIN** (1).

L'acide rufigallique dérive, comme on sait, de l'acide gallique par élimination d'eau, $C^7H^6O^5 - H^2O = C^7H^4O^4$; il était intéressant, après les recherches de MM. Kolbe et Lautemann sur l'acide gallique, de reprendre l'histoire de ce composé. L'auteur a cherché à lui enlever CO^2 par l'action de la potasse, dans l'intention de reproduire le *quinon*; mais ce n'est pas CO^2 qui se dégage, mais bien CO. 5 à 6 grammes d'acide rufigallique furent traités par 15 grammes environ de potasse additionnée d'un peu d'eau, jusqu'à ce qu'il se produisît un abondant dégagement d'hydrogène; après avoir étendu d'un peu d'eau, la liqueur fut sursaturée par l'acide sulfurique étendu, et le liquide filtré fut agité avec de l'éther. Par l'évaporation de la solution éthérée, il se dépose des cristaux jaunes qu'on peut faire cristalliser de nouveau dans l'eau; ces cristaux sont solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; leur réaction est acide; ils réduisent les sels d'argent et les solutions alcalines de cuivre. Ce corps renferme $C^6H^4O^3$; l'auteur le nomme *oxyquinon*. Sa formation paraît accompagnée, comme produit accessoire, d'acide acétique. L'auteur a tenté vainement de le transformer en quinon par l'action de l'hydrogène naissant. L'oxyquinon forme l'un des termes de la série : C^6H^4. C^6H^4O (produit de décomposition de l'acide salicylique),
$C^6H^4O^2$ (quinon); $C^6H^4O^3$ (oxyquinon); $C^6H^4O^4$ (inconnu); $C^6H^4O^5$ (acide caménique).

Action de l'hydrogène naissant sur l'acide cyanacétique, par **M. G. WHEELER** (2).

L'hydrogène naissant (fourni par le zinc et l'acide sulfurique) donne, en agissant sur l'acide cyanacétique, un acide volatil qui n'est autre que l'acide formique; le résidu de la distillation du produit de cette action renferme du sulfate d'ammonium. S'il s'était fixé directement de l'hydrogène, il aurait dû se former de la sarcosine ou acide amidométhyle-acétique :

$$\underset{\text{Acide cyanacétique.}}{C\left\{\begin{matrix}H^2\\ CAz\end{matrix}\right.\left[CO\right]OH} + 4H = \underset{\text{Acide amidométhylacétique ou sarcosine.}}{\left(C\left\{\begin{matrix}H^2\\ CH^3\\ H\end{matrix}\right\}Az\right)\left[CO\right]OH.}$$

(1) *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie zu Wien*, 1866. — *Journal für praktische Chemie*, t. C, p. 343 (1867), n° 6.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 69.

Mais la réaction paraît se faire suivant l'équation :

$$C\left\{\begin{matrix}H^2\\ CAz\end{matrix}\right.\left[CO\right]OH + 2H + 2H^2O = (CH^3(CO)OH$$

Acide acétique.

$$+ H(CO)OH + AzH^3.$$

Acide formique.

En employant d'autres agents hydrogénants (zinc et ammoniaque, ou hydrogène sulfuré), la production de la sarcosine n'a pas mieux réussi.

Sur l'acide oxalhydroxamique, par **M. H. LOSSEN** (1).

L'hydroxylamine, en agissant sur l'éther oxalique, produit deux composés acides différents, ayant tous les deux pour formule $C^2H^4Az^2O^4$ ou un multiple :

$$C^6H^{10}O^4 + 2AzH^3O = C^2H^4Az^2O^4 + 2C^2H^6O.$$

Ether oxalique. — Hydroxylamine.

L'auteur n'a encore étudié qu'un de ces acides, qu'il nomme acide oxalhydroxamique. Lorsqu'on a fait bouillir pendant quelques minutes une solution alcoolique d'hydroxylamine avec de l'éther oxalique, il se dépose par le refroidissement des lamelles légères qui constituent le sel d'hydroxylamine du nouvel acide :

$$C^2H^7Az^3O^5 = C^2H^4Az^2O^4,AzH^3O.$$

Il faut donc, pour une molécule d'éther oxalique, trois molécules d'hydroxylamine; il est même avantageux d'en employer un excès.

On obtient l'acide libre en faisant agir l'acide chlorhydrique étendu sur ces sels; il est très-peu soluble dans l'eau froide, et peut être purifié par cristallisation dans l'eau bouillante. Il forme des prismes microscopiques; à 105° il déflagre. Son analyse a conduit à la formule $C^2H^4Az^2O^4$, qui paraît, d'après la composition d'un sel de baryte, devoir être triplée, ce qui donnerait : $C^6H^{12}Az^6O^{12}$; l'auteur conserve provisoirement la première de ces formules.

Les oxalhydroxamates sont insolubles ou peu solubles dans l'eau; chauffés à 130° ou à 180° au plus, ou arrosés d'acide sulfurique concentré, ils font explosion avec violence.

L'oxalhydroxamate d'hydroxylamine, cité plus haut, forme de fines lamelles hexagonales; il se décompose déjà lentement au-dessus de 100°, et à 105° il se décompose avec déflagration. Il colore la peau et le papier en rouge; cette coloration disparaît par les acides forts.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 129.

Les *sels de potassium et de sodium* s'obtiennent en saturant l'acide libre; ils sont peu solubles à froid, beaucoup plus à chaud. Le sel de potasse forme des cristaux mamelonnés; le sel de soude, de petites tables; ils renferment $C^2H^3Az^2O^4K$ ou $C^2H^3Az^2O^4Na$; il n'existe pas de sel plus basique.

Les *sels de calcium et de zinc* $C^2Az^2H^2O^4Ca$ et $C^2H^2Az^2O^4Zn$ forment des précipités cristallins insolubles lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution de $CaCl^2$ ou $ZnCl^2$ additionnée d'acide oxalhydroxamique.

Le *sel d'hydroxylamine* précipite les sels de cobalt, de nickel, de plomb, de cuivre, d'argent et de mercure. Ces trois derniers précipités se réduisent par la chaleur.

Le *sel de baryte* forme des cristaux lenticulaires microscopiques insolubles même dans l'eau bouillante; ce sel a été préparé de différentes manières : par exemple, par l'hydrate de baryte et la base libre. La composition de ce sel conduit à la formule :

$$C^6H^8Az^2O^4,Ba^2,$$

qui peut s'écrire :

$$C^2H^2Az^2O^4,Ba + (C^2H^3Az^2O^4)^2Ba.$$

Le dosage du carbone de ces sels présente des difficultés à cause de la violence avec laquelle ils détonent. Lorsqu'on traite ces sels par l'acide azotique, il se produit une effervescence, il se dégage de l'acide carbonique et peut-être de l'oxyde de carbone et il reste un oxalate ; l'auteur voit là un moyen possible de dosage du carbone dans ces composés.

Ce nouveau corps, s'il a, en effet, pour formule $C^2H^4Az^2O^4$, représente la dihydroxyloxamide :

$$Az^2\left\{\begin{array}{l}C^2O^2\\(OH)^2\\H^2\end{array}\right..$$

Si l'on admet que les deux atomes d'hydrogène contenus dans le double radical hydroxyle sont remplaçables par un métal, l'acide est bibasique; dans ce cas, les sels potassique et sodique décrits plus haut sont des sels acides; ceux de calcium et de zinc, des sel neutres. L'auteur est disposé à conserver cette formule simple; l'existence du sel barytique seule exigerait qu'on triplât la formule.

La connaissance de l'autre acide isomère qui se forme en même temps, servira certainement à trancher cette question. Cet autre acide est beaucoup plus soluble que l'acide oxalhydroxamique; il

paraît surtout se former lorsque c'est l'éther oxalique qui est en excès; il s'ensuit qu'il est obtenu immédiatement à l'état de liberté et non à l'état de sel d'hydroxylamine.

Sur l'acide glutamique, par M. H. RITTHAUSEN (1).

Pour obtenir cet acide, on épuise le gluten par l'alcool bouillant, on sèche le résidu qui est de la fibrine végétale (2), et on le fait bouillir pendant 24 heures avec 5 parties d'acide sulfurique concentré (pour 2 parties de matière sèche) et 13 parties d'eau, en faisant retomber la vapeur d'eau condensée. On sature par la chaux la liqueur brune ainsi obtenue, on filtre et on évapore au tiers; on sature l'excès de chaux par l'acide oxalique, et l'excès de celui-ci par le carbonate de plomb, enfin on se débarrasse du plomb par HS et on évapore jusqu'à cristallisation. Les cristaux ainsi obtenus renferment de la tyrosine qui se sépare lorsqu'on reprend les cristaux par l'eau bouillante; par le refroidissement, l'acide glutamique cristallise à l'état de pureté; les eaux mères de cette première cristallisation donnent encore, après un repos de quelques semaines, des cristaux d'acide glutamique mélangés de leucine. Cette seconde portion a été reprise par l'eau bouillante, décolorée par le noir animal et abandonnée à la cristallisation; l'acide glutamique cristallise d'abord pur, mais plus tard il est mélangé de leucine qu'on enlève par une digestion avec de l'alcool chaud, à 30 centièmes; la leucine s'y dissout facilement, tandis que l'acide glutamique y reste insoluble. 500 grammes de fibrine végétale, traitée de cette manière, ne donnent que 6 à 7 grammes d'acide glutamique; la mucédine donne un meilleur rendement, c'est-à-dire, environ 30 p. °/₀. L'acide glutamique se dissout dans 100 parties d'eau à 16°, dans 302 parties d'alcool à 32 centièmes, et dans 1500 parties d'alcool à 80 centièmes; ces solutions ont une réaction acide et décomposent les carbonates. Ses cristaux sont anhydres, fusibles à 135-140° en se colorant en jaune; par le refroidissement, l'acide se prend en une masse cristalline. Il est inodore, mais sa solution aqueuse chaude répand une odeur acide, ce qui indiquerait une légère volatilisation. La composition de l'acide glutamique

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIX, p. 454 (1866), n° 24. — Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 442 (1867).

(2) L'auteur, dans une note spéciale, *loc. cit.*, p. 462, propose de donner à la fibrine végétale le nom de *fibrine du gluten*, et à la caséine végétale ou paracaséine celui de *caséine du gluten*. Quant à la mucine extraite du gluten, il la nomme *mucédine* pour ne pas la confondre avec celle du mucus animal. Le gluten est donc formé de mucédine, de fibrine du gluten, de caséine du gluten et d'une autre substance, connue depuis longtemps, la gliadine.

est exprimée par $C^{10}H^{9}AzO^{8}$; d'après les analyses des sels de cuivre, de baryum et d'argent, cet acide est monobasique.

Le *sel de baryte* obtenu par l'acide et le carbonate de baryum est soluble, neutre, forme une masse semblable à un émail; il renferme

$$C^{10}H^{8}BaAzO^{8}.$$

Le *sel de cuivre* s'obtient en faisant bouillir l'acide avec de l'hydrate de cuivre et ajoutant de l'alcool à la solution bleue ; c'est un sel qui ne présente pas d'indices de cristallisation. Il renferme :

$$C^{10}H^{8}CuAzO^{8} + CuO,4HO;$$

il est anhydre à 100°.

Le *sel d'argent* $C^{10}H^{8}AzO^{8}$ est en partie cristallin et soluble dans l'eau.

L'acide glutamique paraît être un acide amidé, comme le montre l'action de l'acide azoteux, qui produit un dégagement d'azote; si l'on agite la liqueur avec de l'éther, après que ce dégagement a cessé, celui-ci lui enlève une substance acide, non azotée, qu'il abandonne par l'évaporation. Ce nouvel acide a une composition correspondant, à peu près, à $C^{10}H^{8}O^{10}$. Il précipite les sels de plomb en présence de l'ammoniaque. Il paraît être bibasique et constituer un homologue de l'acide malique.

Sur le lactose, par M. FUDOKOWSKI (1).

D'après l'auteur, le sucre de lait se décompose en deux sucres différents par l'action de l'acide sulfurique étendu ; l'un cristallise en prismes droits, avec des faces terminales, et l'autre en tables hexagonales décrites précédemment par M. Pasteur (2). Ce dernier est beaucoup plus soluble dans l'alcool que le premier, et sa saveur est plus sucrée; l'un et l'autre sont fermentescibles, solubles dans l'eau, et dévient à droite le plan de polarisation; le pouvoir rotatoire du premier est = 99°74, celui du second, = 67°53. Le pouvoir rotatoire du lactose trouvé par M. Pasteur (+ 83°22) et se rapporte probablement à un mélange de ces deux sucres.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 2 (1

(2) *Comptes rendus*, t. XLII, p. 347 (1856).

Recherches sur quelques corps gras des Indes orientales, par M. A. OUDEMANS junior (1).

Ces graisses ont été rapportées de Java par M. de Vry. L'auteur a cherché d'abord à y déterminer le rapport de l'oléine aux autres composés glycériques ; pour cela, 10 grammes de matière ont été saponifiés par la potasse ; les acides gras séparés du savon, après avoir été lavés à l'eau, ont été desséchés en présence d'un excès de carbonate de soude, puis le résidu a été traité par l'alcool bouillant jusqu'à dissolution complète des acides gras, et cette dissolution précipitée par l'acétate de plomb en excès ; enfin le précipité plombique bien desséché a été épuisé par l'éther anhydre ; de cette manière l'oléate de plomb se sépare nettement de la masse du précipité ; quant aux autres acides, ils ont été séparés par la méthode de M. Heintz. Pour retrouver les acides gras volatils, laurique, caprique, etc., dans le cas où ces acides eussent existé dans le mélange, les dernières eaux-mères dont avaient été séparés les acides solides furent soumises à la distillation.

1. *Huile de canarium commune.* — Solide, jaunâtre, d'une odeur assez agréable. Cette huile renferme 5 p. % de trioléine et 49 p. % d'un mélange de tristéarine et de trimyristine ; la quantité d'acide stéarique est environ le tiers de celle de l'acide myristique. Elle ne renferme pas d'acide laurique.

2. *Graisse de Tangkallak.* — Cette matière grasse, déjà étudiée par M. Von Gorkom (2), est très-abondante à Java, où elle sert à la fabrication des bougies ; elle provient du *Cylicodaphne sebifera.* Elle renferme environ 85 p. % de laurine et une certaine quantité d'élaïne.

3. *Graine de Finkawang* (vegetable tallow). Provient de Borneo, sert au graissage des machines, à l'alimentation des naturels du pays et comme médicament ; elle provient de plusieurs espèces de *Hopea*, et renferme 21 p. % de trioléine et 79 p. % de tristéarine, mélangées probablement d'un peu de tripalmitine.

4. *Matière grasse des noyaux de fruits* du NEPHELIUM LAPPUCEUM. — Est formée en grande partie d'arachine avec de petites quantités seulement de trioléine.

5. *Huile de fruits de* PERSEA GRATISSIMA. — Elle renferme 70,9 de trioléine et 21,9 de tripalmitine.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIX, p. 407 (1866), n° 23.

(2) *Répertoire de Chimie appliquée*, t. II, p. 125 (1860).

Recherches sur la lutéoline, par MM. ROCHLEDER et BREVER (1).

D'après M. Moldenhauer, cette matière colorante, découverte par M. Chevreul, renferme $C^{40}H^{14}O^{16}$; suivant les analyses de MM. Schützenberger et Paraf, faites sur la lutéoléine séchée à 150° et sur une combinaison plombique, elle renferme $C^{24}H^{8}O^{10}$. Enfin MM. Hlasiwetz et Pfaundler font remarquer que la composition de la lutéoline la rapproche beaucoup de la paradatiscétine $C^{30}H^{10}O^{12}$ et qu'elle en est peut-être un isomère ou un métamère. Les auteurs ont repris cette question; ils font remarquer que dans la préparation de la lutéoline, cette matière colorante cristallise très-bien dans un mélange de glycérine et d'eau. La lutéoline, traitée par la potasse en fusion, dégage de l'hydrogène et après la neutralisation, un traitement à l'éther et à l'acétate de plomb, elle fournit des quantités considérables de phloroglucine $C^{12}H^{6}O^{6}$. Le précipité plombique de cette opération, traité par l'hydrogène sulfuré, donne des cristaux incolores possédant les caractères de l'acide protocatéchique $C^{14}H^{6}O^{8}$. Si l'on admet la formule de M. Moldenhauer, la production de ces deux substances peut s'expliquer par la réaction

$$C^{40}H^{14}O^{16} + 4HO + 4O = 2(C^{12}H^{6}O^{6}) + C^{14}H^{6}O^{8} + C^{2}O^{4}.$$

Sur la réduction des corps nitrés par l'étain et l'acide chlorhydrique, par M. KEKULÉ (2).

Ce mode de réduction d'abord employé par M. Roussin, puis par M. Scheurer-Kestner et par M. Beilstein, donne lieu à plusieurs remarques importantes. Dans la manière d'opérer de M. Beilstein, on emploie autant d'étain qu'il en faut pour produire du chlorure stanneux; et il est très-utile quelquefois d'ajouter un excès d'étain. Pourtant, dans quelques cas, la réduction du corps nitré peut aller jusqu'à produire du chlorure stannique, car le chlorure stanneux agit lui-même comme réducteur, en présence d'acide chlorhydrique. Ainsi, lorsqu'on ajoute une solution chlorhydrique de chlorure stanneux à de la nitrobenzine, il se produit bientôt une réaction énergique, et il se forme de l'aniline.

La réduction dépend aussi de la solubilité ou de l'insolubilité du corps nitré; si le corps nitré est insoluble dans l'acide chlorhydrique aqueux et que les produits intermédiaires de la réduction y soient so-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIX, p. 433 (1866), n° 23.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 695.

lubles, une partie du corps nitré résistera à la réduction et l'autre subira une réduction complète. Lorsqu'on traite la binitrobenzine, insoluble dans l'acide chlorhydrique, par une petite quantité d'étain, il se forme du chlorure stannique et de la phénylène-diamine, et il reste beaucoup de binitrobenzine. Si l'on emploie assez d'étain pour qu'il puisse se produire de la paranitraniline et du chlorure stanneux, il se forme encore du chlorure stannique et de la paraphénylène-diamine, mais pas de paranitraniline, c'est-à-dire de produit intermédiaire.

Si au contraire on emploie une solution alcoolique de HCl et la quantité de zinc nécessaire pour produire la moitié de la réduction et du chlorure stannique, il se forme de la paranitraniline. Dans ces circonstances, on peut donc facilement obtenir les produits intermédiaires de la réduction.

Sur la transformation du diazo-amidobenzol en amido-azobenzol et sur les relations qui existent entre eux, par **M. KÉKULÉ** (1).

Le diazo-amidobenzol est un isomère de l'amidodiphénylimide de MM. Griess et Martius, corps que l'auteur désigne sous le nom d'amidoazobenzol et dont les relations avec le diazoamidobenzol sont exprimées par les formules :

Diazoamidobenzol $C^6H^5 - Az = Az - AzH(C^6H^5)$
Amidoazobenzol $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4(AzH^2)$. (2).

Lorsqu'on chauffe le premier de ces composés, en solution alcoolique, avec du chlorhydrate d'aniline, il se transforme en amidoazobenzol. Dans cette réaction, qui paraît n'être qu'une transformation moléculaire, le résidu de l'aniline AzH,C^6H^5 qui est retenu dans la molécule du diazoamidobenzol par l'azote des deux résidus, comme le montre la formule ci-dessus, est déplacé par l'action du sel d'aniline et est remplacé par un autre résidu d'aniline, de même composition, mais qui se soude par son carbone. Il est évident qu'une petite quantité de sel d'aniline suffit pour transformer une grande quantité de diazoamidobenzol, puisqu'elle se reconstitue toujours : elle agit en quelque sorte comme un ferment. Cette transformation se fait à froid, au bout de deux jours environ. Les autres sels d'aniline agissent moins bien que le chlorhydrate; l'aniline elle-même opère la même transformation, mais plus lentement, et donne lieu en même temps à des produits résineux.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 689.

(2) Les barres simples et doubles indiquent ici les liaisons atomiques

Sur le triamidophénol et l'amidodiimidophénol,
par M. C. HEINTZEL (1).

L'acide picrique pourrait donner trois produits de réduction, par la substitution d'une, deux ou trois fois le groupe AzH^2 à $Az\Theta^2$; l'une de ces combinaisons, l'acide picramique

$$\mathrm{C}^6H^2(H\Theta)(Az\Theta^2)^2(AzH^2),$$

a été obtenue par M. Girard; on n'a pas encore obtenu le produit de substitution de $2AzH^2$ à $2(Az\Theta^2)$, mais on remplace facilement $3Az\Theta^2$ par $3AzH^2$; le produit dérivé par cette substitution a été obtenu par M. Lautemann, en faisant réagir l'iodure de phosphore sur l'acide picrique; il se forme ainsi l'iodure d'un ammonium composé, que M. Lautemann a nommé *picrammonimm*,

$$\mathrm{C}^6H^{12}Az^3I^3.$$

D'un autre côté, M. Beilstein, en faisant agir l'étain et l'acide chlorhydrique sur l'acide picrique, a obtenu un chlorure mixte

$$\mathrm{C}^6H^{12}Az^3Cl^5Sn,$$

qu'il a envisagé comme un chlorure double d'étain et de picrammonium

$$\mathrm{C}^6H^3(AzH^2)^3(ClH)^3SnCl^2.$$

Dans ces deux réductions, ce n'est pas seulement l'oxygène du nitrile qui a été enlevé, mais aussi celui de l'hydroxyle ($H\Theta$), car on aurait dû obtenir le composé

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}^6H^2(AzH^2)^3\\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

L'auteur, regardant cette double réduction comme invraisemblable, a repris l'expérience de M. Beilstein.

Lorsqu'on traite dans un grand ballon 1 partie d'acide picrique par 4 parties d'étain et 15 parties HCl ordinaires, il se produit, en chauffant légèrement, une vive ébullition; après quelques minutes on obtient une solution claire, dense et rouge, qui abandonne, après le refroidissement, des lamelles blanches brillantes, inaltérables à l'air et à la lumière, et qui, une fois desséchées, absorbent l'humidité et se colorent en brun. Ce corps a toutes les propriétés de celui qui a été obtenu par M. Beilstein; mais d'après les analyses de l'auteur, il renferme

$$\mathrm{C}^6H^2(H\Theta)(AzH^2)^3(HCl)^3SnCl^2.$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. c, p. 193 (1867), n° 4.

C'est donc un sel double de *chlorure de stannosum et de trichlorhydrate de triamidophénol.* Il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse concentrée est précipitée par un excès de HCl et, après plusieurs précipitations successives, le sel ne renferme plus que la moitié de l'étain. Dissous jusqu'à saturation dans l'eau froide, il s'en sépare de nouveau à l'état d'une bouillie cristalline; il renferme alors 3 aq (ou $^1/_2$ H^2O). Lorsqu'on chauffe la solution, elle se décompose et se colore en jaune rougeâtre; mais le sel à l'état sec ne peut être chauffé à 100°. Lorsqu'on le traite par une grande quantité d'eau il se produit une coloration d'un bleu foncé, déjà observée par M. Roussin. Cette coloration est due à l'air de l'eau et à une très-faible réaction alcaline. Après quelques semaines, cette solution se décolore et dépose des flocons bruns renfermant de l'étain. La solution alcoolique et éthérée de ce sel se colore en bleu à l'air; le chlorure de fer produit le même effet, et si les solutions sont concentrées, il s'en dépose des aiguilles brillantes bleues, donnant à l'air une solution bleue. Le zinc ajouté au chlorure double en sépare de l'étain métallique. L'azotate d'argent en précipite de l'acide stannique, du chlorure d'argent et de l'argent métallique et il se produit en même temps une coloration bleue qui passe bientôt au gris. La potasse et l'ammoniaque en précipitent de l'hydrate stanneux soluble dans un excès de précipitant Il colore le bois en jaune orangé, la peau et les tissus en vert sale.

Chlorhydrate de triamidophénol. — On l'obtient en décomposant le sel double précédent, en solution concentrée, par H^2S, ajoutant à la liqueur jaune, filtrée, un excès de HCl qui y produit une bouillie cristalline; ces cristaux, desséchés dans le vide, renferment :

$$C^6H^2(HO)(AzH^2)^3(HCl)^3.$$

La composition de ce sel diffère assez de celle du chlorure de picrammonium pour qu'il n'y ait pas de doute sur les analyses. Ce sel est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les chlorures ferrique, platinique, cuivrique et mercurique produisent dans ces solutions des précipités cristallins bruns, donnant avec l'eau une solution bleue. L'azotate d'argent y donne un précipité de chlorure d'argent et d'argent métallique, en même temps qu'une coloration bleue; l'acétate d'argent n'est pas réduit, mais il produit une solution bleue qui dépose des cristaux brillants d'un jaune brun, solubles avec coloration bleue. La solution alcoolique de chlorhydrate de triamidophénol donne avec les acides sulfurique et phosphorique des précipités caillebottés. L'acide iodhydrique sépare de sa solution aqueuse concentrée de lon-

gues aiguilles blanches; le molybdate et le tungstate d'ammoniaque y produisent des précipités bleuâtres peu solubles dans l'eau. L'ammoniaque le colore en brun, la potasse en bleu. Un grand excès d'eau bleuit également ce sel.

Sulfate de triamidophénol. — C'est le précipité caillebotté qui vient d'être mentionné; lavé à l'alcool et desséché, il renferme

$$\left.\begin{matrix} 2\text{Ɵ}^6H^2(H\text{Θ})(AzH^2)^3H^6 \\ 3(\text{S}\Theta^2) \end{matrix}\right\} \Theta^6.$$

A l'état humide, il se transforme peu à peu en cristaux rhomboédriques, jaunâtres; à la longue, ce sel devient brun; il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu; l'oxyde de plomb et la baryte lui enlèvent l'acide sulfurique; la liqueur filtrée est bleue.

Ferrocyanure de triamidophénol. — Ce sel forme un précipité cristallin blanc, dense, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il doit être lavé rapidement à l'eau et desséché dans l'obscurité, car la lumière le colore en vert foncé. Il renferme :

$$\left.\begin{matrix} 2\text{Ɵ}^6H^2(H\Theta)(AzH^2)^3H^2 \\ (\text{Ɵ}Az)^6Fe^2 \end{matrix}\right\}.$$

Le cyanure rouge produit également, avec le chlorhydrate de triamidophénol, un précipité blanc.

Dichlorhydrate de triamidophénol et chlorure stanneux. — Ce sel se produit par une dessiccation prolongée du trichlorhydrate correspondant au-dessus de l'acide sulfurique dans le vide; ce sel se colore peu à peu en jaune, puis donne une poudre orangée, qui, lavée et desséchée dans le vide, renferme :

$$\text{Ɵ}^6H^2(H\Theta)(AzH^2)^3(HCl)^2\text{S}nCl^2.$$

Il est très-hygroscopique, se colore rapidement en noir verdâtre, à l'état humide, et abandonne de l'oxyde stanneux. La solution du trichlorhydrate, chauffée longtemps à 70-80°, ne fournit pas le dichlorhydrate, comme on pouvait s'y attendre, mais le chlorure stanneux ammoniacal

$$(AzH^4Cl)^2\text{S}nCl^2 + H^2O$$

et une matière organique restant à l'état d'une laque rouge.

Action de l'acide iodhydrique sur l'acide picrique. — L'auteur a également repris les expériences de M. Lautemann. 50 grammes d'iode, additionnés de 10 grammes de phosphore sec, ont été arrosés avec une solution aqueuse chaude de 4 grammes d'acide picrique. La réaction, qui est très-vive, est terminée après quelques minutes; après le refroi-

dissement de la liqueur jaune filtrée, il se dépose de longues aiguilles soyeuses blanches qu'on dessèche dans le vide, à l'abri de la lumière. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool; à l'air humide, ils brunissent; la solution aqueuse les abandonne de nouveau lorsqu'on y ajoute de l'acide iodhydrique; additionnée de beaucoup d'acide chlorhydrique, elle donne une masse cristalline blanche. Toutes les réactions de ce corps sont celles que M. Lautemann a indiquées pour l'iodure de picrammonium.

Les analyses que l'auteur en a faites l'ont conduit à la formule

$$Ꞓ^6H^2(HꝊ)(AzH^2)^3,(IH)^3,$$

qui est celle du *triiodhydrate de triamidophénol.*

L'auteur conclut que, dans la réduction de l'acide picrique par IH, le radical nitrile seul est réduit et non l'hydroxyle, et que le picrammonium est par conséquent un corps oxygéné, le triamidophénol. La réduction par l'acide iodhydrique peut être exprimée par l'équation :

$$Ꞓ^6H^2(HꝊ)(AzꝊ^2)^3 + 21HI = Ꞓ^6H^2(HꝊ)(AzH^2)^3,(IH)^3 + 6H^2Ꝋ + 18I.$$

L'auteur a ensuite, à l'aide de ce triiodhydrate, préparé le trichlorhydrate et le sulfate, qui se sont trouvés être tout à fait identiques avec les mêmes sels obtenus en partant de la combinaison stanneuse.

Il n'a pas pu isoler le triamidophénol, car lorsqu'on cherche à enlever l'acide à ces sels, soit par l'oxyde de plomb ou la baryte, soit par la potasse ou l'ammoniaque, il se produit immédiatement des produits d'oxydation bleus.

Action des chlorures métalliques sur les sels de triamidophénol. — Les cristaux bruns à reflets bleuâtres qui se déposent lorsqu'on ajoute du chlorure ferrique à une solution de trichlorhydrate de triamidophénol, ont été lavés à l'acide chlorhydrique faible, puis à l'alcool, jusqu'à ce que les eaux de lavage, d'abord vertes, devinssent bleues; ils constituent un produit d'oxydation du triamidophénol et renferment :

$$Ꞓ^6H^8Az^3ClꝊ \text{ et non } Ꞓ^6H^3(AzH^2)^2(AzꝊ^2)HCl,$$

comme l'auteur l'avait d'abord annoncé (1), avant d'avoir reconnu que l'hydroxyle n'avait pas subi de réduction dans le groupement phénol. Il considère cette combinaison comme du chlorhydrate d'amidodiimidophénol :

$$Ꞓ^6H^2(HꝊ)(AzH)^2(AzH^2),HCl,$$

(1) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 447 (1867).

et il admet qu'elle se forme suivant l'équation :

$$\text{-G-}^6H^2(H\text{-O-})(AzH^2)^3,(HCl)^3 + (\text{-Fe-}Cl^3)^2 = \text{-G-}^6H^2(H\text{-O-})(AzH^2)(AzH)^2,HCl + (\text{-Fe-}Cl^2)^2 + 4HCl.$$

Ce chlorhydrate se dissout dans l'eau, peu dans l'alcool et pas du tout dans l'éther.

L'eau bouillante décompose ce corps ; la couleur bleue passe au gris et il se sépare une pellicule noire. L'ammoniaque en précipite des flocons noirs qui sont solubles dans HCl. La potasse rougit sa dissolution et en dégage de l'ammoniaque. L'azotate d'argent donne un précipité de chlorure d'argent, et la liqueur séparée par le filtre se décompose par l'évaporation. L'auteur n'a pas pu isoler la base.

Le chlorure cuivrique ajouté au chlorhydrate de triamidophénol donne un chlorure double cristallisable en aiguilles d'un bleu verdâtre. Le chlorure platinique y produit une combinaison en aiguilles jaunes, solubles dans l'eau avec coloration bleue.

Action des acides étendus sur le chlorhydrate d'amidodiimidophénol. — L'acide chlorhydrique étendu fait d'abord passer la solution chaude de ce sel du bleu au rouge ponceau, puis au cramoisi, enfin au jaune rougeâtre, en même temps qu'il se produit un dégagement de gaz. Par le refroidissement, la liqueur dépose des aiguilles blanches

$$\text{-G-}^6H^2(H\text{-O-})(AzH^2)(AzH)(H\text{-O-}),HCl,$$

que l'auteur envisage comme du chlorhydrate d'hydroxamido-imidophénol. L'acide sulfurique étendu donne de même des cristaux peu solubles du sulfate correspondant :

$$2\text{-G-}^6H^2(H\text{-O-})(AzH^2)(AzH)(H\text{-O-}),\left.\begin{matrix}H^2\\ \text{-S-}\text{-O-}^2\end{matrix}\right\}\text{-O-}^2 + 2H^2\text{-O-}.$$

Enfin, en faisant agir le zinc sur le chlorhydrate d'amido-diimidophénol en présence de l'acide chlorhydrique, ce sel se décolore et la liqueur débarrassée du zinc par $H^2\text{-S-}$, donne des cristaux blancs qui paraissent être le chlorhydrate d'une nouvelle base, dont l'auteur poursuit l'étude.

Action du brome sur l'aniline, par M. KÉKULÉ (1).

L'iode donne, comme on sait, de la mono-iodaniline par son action sur l'aniline, tandis qu'on admet que le brome et le chlore ne peuvent donner que la tribromo et la trichloraniline par substitution directe

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 687.

et, pour obtenir la monobromaniline et la monochloraniline, il faut passer par la nitrobromo- ou nitrochlorobenzine.

L'auteur s'est d'abord assuré que l'iodaniline que l'on obtient par la réduction de la nitro-iodobenzine est identique avec celle obtenue directement, puis il a cherché à obtenir la monobromaniline par substitution. Pour cela, il fit arriver dans l'aniline de la vapeur de brome mélangée d'air, ou bien il fit agir le brome sur l'aniline dissoute dans la benzine, qui, comme on sait, n'est attaquée qu'à la longue par le brome. Dans les deux cas, il se forme à la fois de l'aniline mono-, bi-, et tribromée. La monobromaniline ainsi obtenue est identique avec celle obtenue par la nitrobromobenzine; elle cristallise en octaèdres réguliers, fusibles à 57°,5. Le dibromaniline, fusible à 79°,5, est également identique avec celle obtenue indirectement.

La bouillie cristalline, d'un brun violacé, obtenue par l'action de la vapeur de brome, est d'abord débarrassée du bromhydrate d'aniline par un lavage à l'eau, puis, dissoute dans HCl, et précipitée par l'ammoniaque, donne une huile formée principalement d'aniline et de monobromaniline. Si on distille ce mélange dans un courant de vapeur d'eau, il passe de l'aniline renfermant de la monobromaniline et un peu de bibromaniline, et le résidu se prend en une masse cristalline. Si l'on opère cette distillation sans vapeur d'eau, il passe également de l'aniline, puis ce produit mousse beaucoup, et il reste finalement une masse résineuse d'un bleu foncé. Cette résine renferme une matière colorante particulière, qui se forme aussi lorsqu'on distille de l'aniline avec la bromaniline ou l'iodaniline.

Indépendamment des dérivés bromés que fournit l'action de la vapeur de brome sur l'aniline, il se forme aussi de *l'amido-diphénylimide* $C^{12}H^{11}Az^3$, décrite par M. Griess, et que l'on peut isoler en reprenant le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique et soumettant les chlorhydrates à une cristallisation fractionnée; l'auteur désigne cette base sous le nom *d'amido-azobenzol.*

Sur quelques dérivés de la thiosinnamine, par M. MALY (1).

Aschoff avait annoncé que le brome produisait, avec la thiosinnamine, un précipité blanc; cela n'a pas lieu avec la thiosinnamine pure, si ce n'est comme réaction secondaire. Le brome disparaît dans une solution alcoolique de thiosinnamine, sans qu'il paraisse se produire d'acide bromhydrique; la liqueur s'échauffe un peu et se colore légè-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. C, p. 321 (1867), n° 6.

rement; par l'évaporation au bain-marie, il se sépare une masse cristalline jaunâtre, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ces cristaux purifiés ont pour composition :

$$C^4H^8Az^2SBr^2;$$

ils résultent de l'addition pure et simple d'une molécule de brome Br^2 à une molécule de thiosinnamine. Calcinée sur la lame de platine, cette combinaison fond d'abord, puis émet des vapeurs d'une odeur irritante, rappelant celle des combinaisons allyliques, et laisse un charbon très-poreux. Elle fond à 146-147° (la thiosinnamine fond à 70°). Sa solution aqueuse donne, avec l'azotate d'argent, un précipité abondant de chlorure d'argent. On envisage généralement la thiosinnamine comme de l'urée sulfocarballylique

$$\left.\begin{array}{r} CS \\ C^3H^5 \\ H^2 \end{array}\right\} Az^2,$$

qu'on peut aussi écrire :

$$\begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} H^2 \\ CS \end{array}\right\} Az \\ \left.\begin{array}{r} C^3H^5,H \\ H \end{array}\right\} Az; \end{array}$$

le dérivé bromé est alors représenté par la formule

$$\begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} H^2 \\ CS \end{array}\right\} Az \\ \left.\begin{array}{r} C^3H^5,H \\ Br \end{array}\right\} AzBr; \end{array}$$

un des atomes de brome entrerait dans le radical, pour compléter la molécule ammonium, l'autre restant en dehors pour constituer cette molécule à l'état de bromure, c'est-à-dire que la molécule Br^2 joue le même rôle qu'une molécule d'acide bromhydrique HBr.

Il était à prévoir que ces deux atomes de brome manifesteraient des affinités différentes. Si l'on traite ce bromure de thiosinnamine par du chlorure d'argent, celui-ci se transforme en bromure, mais, comme l'ont établi les analyses de l'auteur, la moitié seulement du brome se trouve ainsi remplacée par du chlore.

Chloroplatinate de bibromothiosinnamine $C^4H^8Az^2SBr^2,PtCl^2$. — Précipité formé d'écailles brillantes d'un jaune orangé, lorsqu'on mélange des solutions aqueuses de bichlorure de platine et de bibromure de thiosinnamine (bibromothiosinnamine).

Chlorure de bromothiosinnamine $C^4H^8Az^2SBr,Cl$. — Se forme par l'action du chlorure d'argent, comme on l'a vu plus haut. C'est un corps

entièrement soluble, qui se dépose en cristaux groupés comme ceux de la wawellite. Sa solution alcoolique le dépose en cristaux plus volumineux, appartenant très-probablement au système monoclinique. Ce corps fond à 129-130°.

Chloroplatinate de chlorobromothiosinnamine $C^4H^8Az^2S.BrCl.PtCl^2$. — Lamelles d'un jaune orangé, brillantes, insolubles dans l'alcool bouillant, solubles dans l'eau bouillante, qui les décompose en partie. Le *chloraurate* est un précipité cristallin d'un rouge pourpre foncé, que l'on obtient par le trichlorure d'or et la bibromothiosinnamine; il se forme en même temps du bromure d'or.

Hydrate d'oxyde de bromothiosinnammonium. Si l'on traite une solution de bibromothiosinnamine par de l'hydrate argentique, on obtient du bromure d'argent et une liqueur très-alcaline :

$$C^4H^8Az^2S.Br^2 + AgHO = C^4H^8Az^2SBr.HO + AgBr.$$

Cette solution peut être évaporée à consistance sirupeuse; elle a une saveur alcaline et très-amère. Traitée par HCl, elle donne le chlorure de bromothiosinnamine.

Sur l'extrait du conium, par M. John HARLEY (1).

M. John Harley a trouvé que l'extrait du conium est la plupart du temps une préparation très-incertaine, sinon tout à fait inerte. Il l'attribue à ce fait : que le principe actif de la plante se volatilise jusqu'à un certain point, même à des températures ne dépassant pas 21 à 32° centigr., et qu'une exposition prolongée à une température plus élevée décompose la conicine en ammoniaque et en d'autres produits secondaires.

Si donc l'on veut préparer un extrait réellement actif, il faut évaporer le jus exprimé de la plante dans des vases très-peu profonds, en l'exposant à un courant rapide d'air sec, à une température ne dépassant pas 65°. L'extrait peut alors contenir 1 p. °/₀ de l'alcaloïde.

Sublimation des alcaloïdes naturels, par M. GAY (2).

M. Gay a obtenu, en opérant avec beaucoup de précaution et sur de petites quantités, de la morphine, de la strychnine, de la solanine et de la cryptopie, sublimées en beaux cristaux.

(1) *Chemical New's*, n° 393, juin 1867, p. 305.
(2) *Chemical New's*, n° 393, juin 1867, p. 305.

Sur la cryptopie, par MM. T. et H. SMITH (1).

Ces chimistes ont trouvé dans l'opium un nouvel alcaloïde cristallisable en beaux cristaux, auquel ils ont donné le nom de cryptopie et dont la formule est $C^{23}H^{25}AzO^{5}$. De 5 tonnes d'opium ils n'ont obtenu que 5 onces d'hydrochlorate de cryptopie. On la retrouve dans les eaux de lavages alcooliques faibles de la morphine brute. La cryptopie cristallise en prismes hexagonaux. Ses sels sont aussi bien cristallisés.

Recherches sur quelques principes contenus dans les grains de seigle, par M. H. RITTHAUSEN (2).

Ces recherches se rattachent à des travaux précédents sur les grains des céréales (3). Les matières protéiques qui existent dans le seigle sont très-difficiles à isoler, surtout en raison de la présence d'une matière gommeuse soluble dans l'alcool et des matières azotées brunes. L'auteur en a extrait de la *paracaséine* ou caséine de gluten, qui présente la composition de la légumine et de la mucédine. Il n'a pu y reconnaître la présence ni de la gélatine végétale ou glutine, ni de la fibrine végétale.

1. *Paracaséine.* On traite le seigle finement broyé par une grande quantité d'eau, contenant 2 grammes de potasse par litre, pendant vingt-quatre heures, en l'agitant fréquemment; on l'abandonne ensuite au repos pendant plusieurs jours, à 1 et 2°; on décante la liqueur d'un jaune brunâtre du dépôt qui s'est formé, et on l'acidule légèrement par l'acide acétique; il se forme ainsi un précipité mucilagineux gris qu'on laisse déposer et qu'on lave, après décantation, avec de l'alcool absolu pour le priver entièrement d'eau, puis on le dessèche dans le vide; il prend ainsi une couleur d'un gris jaunâtre et une cassure terreuse. Cette substance renferme :

$$C = 51,23 ; H = 6,7 ; Az = 15,96 ; S = 1,04 ;$$

ce qui correspond tout à fait à la composition de la paracaséine (caséine végétale) de la farine de froment. Cette substance se gonfle dans l'eau et dans l'alcool, sans se dissoudre; elle est inaltérable à l'air, mais humectée d'eau, elle se transforme en une masse cornée brune; La paracaséine du froment se comporte de même, mais se colore

(1) *Chemical New's*, n° 393, juin 1167.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIX, p. 439 (1866), n° 24.

(3) Voy. *Répertoire de Chimie pure*, t. V, p. 110 et 384 (1863).

moins. La potasse la dissout; traitée par l'acide azotique à 1,2 de densité, elle se dissout en partie en donnant des flocons jaunes. L'acide chlorhydrique concentré la dissout avec une coloration d'un brun-violacé, et l'eau en précipite ensuite des flocons gris bleuâtres. L'acide acétique étendu la gonfle, puis la dissout et l'abandonne de nouveau sans altération par l'addition de la potasse. L'acide sulfurique étendu la dissout également. On obtient des combinaisons métalliques de cette paracaséine en employant sa solution dans la potasse. Elle présente enfin d'autres caractères qui sont les mêmes que ceux de la paracaséine de froment.

2. *Mucédine.* On épuise par l'alcool à 82 centièmes, bouillant, du seigle broyé, en filtrant bouillant. Cette solution alcoolique, colorée en rouge brun, donne après 24 heures un dépôt floconneux; on lave ce dépôt à l'alcool absolu, puis à l'éther pour lui enlever les corps gras, enfin on le redissout dans l'alcool à 80 centièmes bouillant; les flocons s'en séparent de nouveau par le refroidissement; ils ne renferment plus que la matière protéique et une matière gommeuse; pour les séparer, on dissout les flocons dans l'acide acétique et on précipite incomplétement par la potasse, qui précipite d'abord la gomme; on filtre ce premier précipité et on traite de même la liqueur filtrée par la potasse; on obtient ainsi une matière homogène qu'on dessèche et qui forme alors une masse friable jaune.

Pour reconnaître dans cette substance l'absence de la gomme et des matières hydrocarbonées, on la traite par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau; lorsqu'elle est pure, elle forme une solution limpide rose; lorsqu'elle est mélangée, la solution est brune et renferme des flocons noirs. Sa dissolution acétique, traitée par le sulfate de cuivre et la potasse, donne par la chaleur une liqueur d'un rouge violet lorsqu'elle est pure, bleue lorsqu'elle est impure.

L'analyse de cette substance montre qu'elle est identique avec la mucédine de froment. Elle a donné à l'analyse :

$$C = 53,61\,;\ H = 6,79\,;\ Az = 16,84\,;\ S = 0,50\,;\ O = 12,26.$$

Ses caractères sont aussi les mêmes : elle est assez soluble dans l'eau bouillante et se dépose presque entièrement par le refroidissement, sans altération. Son meilleur dissolvant est l'alcool à 65 centièmes; l'addition d'alcool absolu à cette dissolution en sépare une partie du produit. La solution alcoolique soumise à l'évaporation laisse une masse transparente d'un brun clair. L'acide azotique à 1,2 de densité la dissout entièrement à chaud, et la solution jaune la dépose, par le refroidisse-

ment, en flocons impurs. Sa dissolution additionnée d'un peu d'acide acétique précipite l'azotate mercureux.

CHIMIE ANIMALE ET CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Présence de l'acide lactique dans l'urine après l'empoisonnement par le phosphore, par M. O. SCHULTZEN (1).

L'urine de l'homme ou des animaux empoisonnés par le phosphore renferme de grandes quantités d'acide lactique, jusqu'à 10 grammes et plus (par litre?). Pour le retrouver, on évapore l'urine à consistance sirupeuse; on traite le résidu pendant 24 heures par l'alcool fort, à chaud, puis on décante la liqueur alcoolique brune, on l'évapore, et on traite le résidu par l'acide sulfurique étendu; celui-ci, agité ensuite avec de l'éther, lui cède l'acide lactique brut. On dissout celui-ci dans l'eau, après l'évaporation de l'éther, et on précipite par l'acétate de plomb; la liqueur filtrée, étant débarrassée du plomb par l'hydrogène sulfuré, est ensuite évaporée au bain-marie jusqu'à expulsion de tout l'acide acétique. L'acide lactique constitue alors un résidu sirupeux jaunâtre. L'auteur a constaté sa nature par l'analyse des sels de zinc, de cuivre et de calcium.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Nouveau procédé de fabrication de la soude, par M. BRISSE (2).

On sait que le chlorure de sodium, mélangé de silice et soumis à l'action de la vapeur d'eau et d'une haute température, donne naissance à du silicate de sodium et à de l'acide chlorhydrique.

M. Brisse opère cette transformation dans des fours à réverbère, convenablement établis : le chlorure de sodium y est chauffé jusqu'à fusion, puis on y projette de la silice en poudre fine, et on dirige sur la masse un courant de vapeur surchauffée; en répétant plusieurs fois cette opération et brassant le mélange, la décomposition devient com-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv., sér., t. III, p. 138.

(2) *Annales du génie civil*, mars 1867, p. 192.

plète; le silicate de sodium, ainsi obtenu, est traité par du carbonate de calcium avec lequel il produit une double décomposition à une haute température; on produit ainsi du carbonate de sodium qu'on fait cristalliser et du silicate de calcium qui, décomposé par l'acide chlorhydrique, régénère le silice (1).

Utilisation des marcs de soude, par M. **SCHIFFMANN** (2).

M. Schiffmann propose de traiter les marcs de soude par l'acide sulfureux, de manière à transformer le sulfure de calcium, qui est un des éléments constitutifs de la charrée, en hyposulfite de calcium; l'opération est réalisée sur les marcs humides et disposés sur des tablettes dans une chambre convenable, où l'on dirige un courant d'acide sulfureux.

Silicatisation des poteries, par M. **CLÉMANDOT** (3).

M. Clémandot traite les poteries par une solution de silicate alcalin et les soumet ensuite à l'action de la chaleur; la silice s'unit, sous l'influence d'une température élevée, aux éléments dont se compose la terre, et forme ainsi un composé tout à fait insoluble et résistant même aux acides.

L'application du silicate peut être faite sur les poteries déjà cuites en partie ou en totalité, et qui sont ainsi recouvertes d'un simple enduit superficiel, ou sur les poteries avant leur cuisson, et alors le silicate pénètre la terre poreuse et transforme ainsi la pâte tout entière.

Production des métaux en poudre, par M. **J. FUCHS** (4).

L'auteur commence par préparer les amalgames des divers métaux dont on veut obtenir la poudre : la plupart des métaux s'unissent directement au mercure, soit à froid, soit sous l'influence de la chaleur; l'intervention d'un acide facilite singulièrement la combinaison.

L'amalgame ainsi préparé est introduit dans un tube de porcelaine de 0,04 diamètre intérieur, et soumis à l'action d'une température de 300° environ et d'un courant rapide d'hydrogène; le mercure se vola-

(1) On peut voir à l'Exposition universelle, dans la section anglaise, du silicate de soude obtenu par un procédé analogue, par M. Gossage, en employant simplement des silex en fragments. (Réd.).

(2) *Annales du génie civil*, avril 1867, p. 272.

(3) Brevet et *Annales du génie civil*, février 1867, p. 130.

(4) *Jonrnal industriel de Breslau.*

tilise promptement dans ces conditions, et abandonne le métal auquel il était combiné, sous la forme d'une masse spongieuse très-facile à réduire en poudre.

Le mercure volatilisé et entraîné par l'hydrogène est dirigé, au moyen d'un tube de verre, dans un vase plein d'eau, où il se condense.

Fabrication du bronze d'aluminium, par **M. EVRARD** (1).

L'auteur du procédé, au lieu d'unir directement le cuivre et l'aluminium, opère sur de la fonte alumineuse, produite, soit dans les hauts-fourneaux, soit en petit. Cette fonte alumineuse est soumise à l'action de la chaleur et, lorsqu'elle est en fusion, on y ajoute du cuivre; l'aluminium, ayant pour le cuivre plus d'affinité que pour le fer, abandonne ce dernier et se combine au cuivre : après un brassage énergique, on laisse la masse se refroidir lentement, de façon à permettre au bronze d'aluminium, plus dense que le fer, de se rassembler au fond des creusets.

Le même procédé peut être employé pour produire du bronze de silicium.

L'inventeur, se fondant sur l'affinité que possède le cuivre pour le silicium, propose même de purifier la fonte de fer du silicium qu'elle renferme fréquemment, par l'addition d'une certaine quantité de cuivre.

Traitement des minerais d'or et d'argent, par **M. FULLER** (2).

Le traitement proposé par M. Fuller, pour l'extraction de l'or et de l'argent des minerais découverts dans la région du Pacifique, a pour but de remplacer le mercure, dont le prix y est très-élevé, par un métal moins cher. Le plomb, assez abondant dans cette région, lui paraît appelé à jouer ce rôle; le procédé consiste à faire passer le minerai, finement pulvérisé, dans un bain de plomb fondu. La dissolution de l'or est très-prompte et complète; celle de l'argent a donné également des résultats satisfaisants. Dans l'appareil proposé par M. Fuller, le minerai pulvérisé est amené à traverser la couche de plomb fondu par l'effet d'une disposition ingénieuse qui permet de faire agir la pression atmosphérique sur lui; aussitôt que cette pression n'agit plus sur lui, il remonte à la surface du bain métallique, mais ce passage a suffi pour dissoudre tout l'or qu'il renfermait.

(1) *Annales du génie civil*, mars 1867, p. 189.

(2) *Annales du génie civil*, juillet 1867, p. 449.

Revivification du peroxyde de manganèse,
par MM. ESQUIRON et GOUIN (1).

Le chlorure de manganèse, provenant de la fabrication du chlore, est neutralisé, soit par un excès de manganèse, soit par tout autre moyen, puis traité par l'hypochlorite de calcium : sous l'influence d'une légère élévation de température, il se dégage du chlore et en même temps il se précipite de l'hydrate de peroxyde de manganèse :

$$MnCl^2 + \left.\begin{matrix} Cl^2 \\ Ca \end{matrix}\right\} O^2 = MnO^2 + \left.\begin{matrix} Cl^2 \\ Ca \end{matrix}\right\} + Cl^2.$$

Cette régénération donne un oxyde de manganèse pulvérulent, très-facile à attaquer et d'une pureté absolue, de telle sorte que la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire se trouverait beaucoup diminuée.

Procédé de fabrication de la pâte à papier, par M. FILGHMANN,
de Philadelphie (2).

Le traitement proposé par M. Filghman consiste à soumettre les fibres végétales à l'action de l'acide sulfureux liquide, en vase clos et à une température supérieure à 100°; il réussit bien surtout dans la préparation des pâtes de bois. L'addition d'une petite quantité d'alcali favorise la désagrégation et la décoloration. Lorsqu'on juge l'opération suffisamment avancée, on ouvre les appareils et on lave les copeaux à grande eau, puis on les porte aux piles et on les soumet aux mêmes opérations que d'habitude.

Fabrication du sucre de betteraves, par M. Robert DE MASSY, MM. DU RIEUX et ROTTGER, M. E. ROUSSEAU, MM. JUNEMANN DU RIEUX et ROTTGER (3).

Dans la fabrication du sucre de betteraves, le point important, on le sait, est d'éviter, autant que possible, la production du sucre incristallisable : c'est le but que se proposent tous les inventeurs. M. Robert de Massy d'une part, MM. du Rieux et Rottger, de l'autre, ont récemment proposé un mode d'opérer qui, selon eux, donne de très-bons résultats, en ce qu'il diminue notablement la production du glucose et fournit des jus peu colorés qui n'exigent qu'une très-petite quantité de noir

(1) *Annales du génie civil*, avril 1867, p. 270.
(2) *Annales du génie civil*, avril 1867, p. 271.
(3) Brevets et *Annales du génie civil*, janvier, février, avril 1867.

animal : cette substance, d'un prix relativement élevé, entre dans la fabrication ordinaire du sucre comme un élément très-important.

Les inventeurs dont nous venons de parler traitent la pulpe de la betterave par la chaux éteinte, avant de la soumettre à l'action de la presse : que cette addition de chaux agisse en facilitant la rupture des cellules, ou en saturant les acides organiques, toujours est-il que les jus ainsi obtenus sont plus riches en sucre et moins sujets à s'altérer que ceux fournis par le traitement ordinaire. Aussi exigent-ils une défécation beaucoup moins importante, ce qui, évidemment, est avantageux, puisque c'est surtout pendant l'ébullition des jus avec la chaux que se produit le sucre incristallisable et la coloration des liquides.

Après la défécation, on opère comme d'habitude, on sature par l'acide carbonique, etc.

Le procédé de M. E. Rousseau modifie, d'une manière notable, la défécation telle qu'elle est pratiquée aujourd'hui.

Au lieu de traiter par la chaux les jus sucrés provenant de la pression des pulpes de betteraves, l'inventeur s'est préoccupé de l'idée de trouver une substance capable de déterminer la précipitation des matières étrangères, sans provoquer l'altération du sucre. Il a trouvé que le sulfate de chaux remplit ces conditions. On ajoute aux jus bouillants une certaine quantité de plâtre en poudre; cette addition détermine la formation d'une mousse abondante qui retient la majeure partie des impuretés, tandis qu'au-dessous d'elle, on peut séparer un liquide parfaitement clair quand la réaction est terminée.

Cette première partie de la défécation étant opérée et le liquide limpide soutiré, on y ajoute une certaine quantité de chaux, ou mieux encore de sucrate de calcium, obtenu en traitant par la chaux les résidus d'une opération précédente : l'emploi du sucrate de calcium présente sur celui de la chaux l'avantage d'enrichir en sucre les jus à traiter, et de débarrasser la fabrique des mélasses qui exigeraient sans cela une nouvelle série d'opérations.

Le traitement au sulfate de calcium ayant enlevé la majeure partie des impuretés, la seconde partie de la défécation n'exige plus qu'un temps assez court et une température assez peu élevée.

Après ce traitement, M. Rousseau opère comme d'habitude. Il indique, pour la préparation de l'acide carbonique, la calcination du sulfate de calcium en présence du charbon : on produit ainsi de l'acide carbonique très-pur; le résidu de cette préparation consiste en sulfure de calcium qu'un grillage transforme de nouveau en sulfate.

Le procédé de MM. Junemann, du Rieux et Rottger supprime complétement la défécation : au lieu de purifier les jus sucrés en leur enlevant les matières étrangères qui les accompagnent, ils extraient directement le sucre de ces jus, en le combinant à une substance avec laquelle il forme un composé insoluble. Cette substance est la strontiane.

Les jus sucrés provenant de la pression des pulpes de betteraves sont traités par une solution d'hydrate de strontium, jusqu'à ce que celle-ci ne détermine plus de précipité : le sucrate de strontium est recueilli, lavé avec soin, puis emmagasiné ou décomposé immédiatement par l'acide carbonique, selon les besoins de la fabrique.

Le carbonate de strontium, calciné, régénère la strontiane, et n'occasionne ainsi d'autres dépenses que celles afférentes à sa calcination et aux pertes inévitables.

Le sucrate de strontium présente cet avantage qu'étant complétement inaltérable, il pourrait être préparé en grandes masses à l'époque de la récolte des betteraves, et traité ultérieurement pendant la saison morte.

Désinfection du caoutchouc vulcanisé, par M. BOURNE (1).

Le caoutchouc vulcanisé, dont l'emploi est fréquemment restreint à cause de l'odeur désagréable qu'il possède, peut être désinfecté de la façon suivante :

Les objets à traiter sont disposés dans une caisse convenable, recouverts de poussier de charbon et soumis à une température de 60 à 70° pendant plusieurs heures; le charbon absorbe l'odeur dont était pénétré le caoutchouc et le désinfecte complétement, sans que la température à laquelle on a eu recours ait déformé, en quoi que ce soit, les objets que l'on a ainsi traités.

Apprêt imperméable pour les tissus, par M. FORTIER (2).

L'inventeur propose, comme apprêt, une solution de blanc de baleine ou de paraffine dans l'alcool ou la benzine; les fils ou tissus à apprêter sont plongés dans cette dissolution et essorés promptement; ils possèdent, après l'évaporation du dissolvant, une grande souplesse, beaucoup d'éclat, et, de plus, de l'imperméabilité.

(1) *Annales du génie civil*, février 1867, p. 130.

(2) *Annales du génie civil*, avril 1867, p. 271.

Essai des anilines du commerce, par **M. REIMANN** (1).

L'auteur, après avoir rappelé la difficulté qui existe pour le fabricant de couleurs d'aniline, spécialement le fabricant de fuchsine, d'établir la valeur des différentes anilines du commerce, et après avoir rappelé que, d'après M. Hofmann, l'aniline, pour être apte à se transformer en fuchsine, doit contenir de la phénylamine et de la toluidine, s'est posé les trois problèmes suivants :

1° Trouver un moyen de déterminer dans une aniline commerciale la proportion de phénylamine et de toluidine qu'elle renferme;

2° Etablir l'influence sur la production de la fuchsine des diverses proportions de chacun des éléments constitutifs de l'aniline commermerciale;

3° Déterminer la nature du mélange le plus propre à la fabrication de la fuchsine.

Les résultats auxquels l'auteur est arrivé sont très-intéressants et nous paraissent mériter d'être exposés avec quelques détails.

L'aniline, on le sait, est toujours préparée au moyen des huiles légères de houille, qu'on transforme en composés nitrés et qui, ultérieurement, sont réduits par le fer et l'acide acétique : il est rare de trouver dans le commerce des anilines extraites directement du goudron de houille.

Les huiles légères de houille ont un point d'ébullition variant entre 80 et 150°; elles constituent donc un mélange de benzine, de toluène, de xylène, de cumène, etc.

Aujourd'hui, on livre au commerce des huiles de houille dans un état de pureté assez grand, car généralement on les fractionne dans les fabriques d'essence de houille.

Ainsi on trouve dans le commerce des huiles bouillant jusqu'à 100°; l'auteur les désigne sous le nom de *cuphobenzines* (κοῦφος); les autres, bouillant de 100 à 150°; il les nomme *barobenzines* (βαρός). A la cuphobenzine correspondent la cuphonitrobenzine et la cuphaniline; de même pour la barobenzine.

La cuphaniline et la baraniline sont les points de départ de l'analyse des anilines commerciales. La première, étant préparée avec des benzines très-pures, ne doit pas renfermer de xylidine, de cumidine, etc., elle est probablement un mélange d'aniline et de toluidine. En la dis-

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXV, p. 49.

tillant avec soin, dans un appareil à condensation fractionnée, la cuphaniline a donné :

	Grammes.	
Jusqu'à 100°	4,60	I
De 100-134°	1,15	I
182°	91,65	II
198°	2,60	II
	100,00	

La partie I est composée d'eau, de traces de benzine, et d'un alcaloïde particulier, l'*odorine*, soluble dans l'eau, et se distinguant par cette propriété des autres alcaloïdes. Quant à la partie II, elle se compose probablement de phénylamine et de toluidines. La séparation de ces deux bases peut être réalisée en traitant leurs sulfates par l'éther; une expérience directe a montré qu'un mélange de sulfate de phénylamine et de sulfate de toluidine épuisé par l'éther se dissout partiellement; la portion soluble est composée uniquement de sulfate de toluidine; le sulfate de phénylamine y est complétement insoluble. L'auteur a traité le mélange des deux sulfates, provenant de 25 grammes de toluidine chimiquement pure et de 75 grammes d'aniline pure, par l'éther, jusqu'à ce que ce véhicule ne dissolve plus rien; il a obtenu ainsi un résidu insoluble de 114gr,9, qui correspond à 75gr,3 d'aniline pure, bouillant à 182°. On voit que cette méthode est très-sensible. Appliquant maintenant ce traitement à la cuphaniline, il l'a trouvée composée de :

I	II	
89,2	89,5	de phénylamine,
5,1	5,5	de toluidine,
et de 5,6	4,2	d'eau et d'odorine.

En chiffres ronds, la cuphaniline renferme donc :

90	p. %	de phénylamine,
5	—	de toluidine,
5	—	d'odorine et d'eau,

La baraniline peut être étudiée par un procédé analogue. L'auteur s'est assuré par un essai direct que l'oxalate de toluidine est insoluble dans l'éther, le même sel de phénylamine, de cumidine ou de cymidine étant soluble dans ce véhicule. (100 grammes de toluidine pure transformés en oxalate et épuisés par l'éther ont laissé un résidu de 144gr,8, correspondant à 99gr,9 de toluidine.)

Ce traitement, appliqué à la baraniline, a montré qu'elle renferme 70 p. % de toluidine, les 30 autres pour cent ne renfermant pas de traces

de phénylamine et étant composés exclusivement d'alcaloïdes bouillant à 210-220°, c'est-à-dire de cumidine et de cymidine.

Par ce qui précède, on voit qu'il est maintenant facile de déterminer exactement les proportions des divers alcaloïdes qui existent dans une aniline commerciale; mais ce procédé n'est évidemment pas applicable à un essai de fabrique; il a donc fallu chercher à en établir un sur ces données.

Tout procédé autre que la distillation n'a donné que des résultats peu concordants; mais, par la distillation, on peut arriver à connaître exactement la nature des anilines.

Nous connaissons la nature de la cuphaniline et de la baraniline; il suffira de prendre les points d'ébullition de ces deux anilines, dans une cornue munie d'un réfrigérant de Liebig, et de comparer ensuite ces points d'ébullition avec ceux que l'on obtiendra d'une aniline commerciale, dans les mêmes conditions de temps et d'appareil.

La *cuphaniline*, distillée dans ces conditions, donne :

	I	II
180°	4 c.c.	8,5
180-185°	54	54
186-190°	36	34
Reste	6	3,5

Nous pouvons donc poser en principe qu'une aniline bouillant dans les limites ci-dessus provient d'un benzol très-pur, et qu'elle renferme :

90 p. % de phénylamine,
5 — de toluidine,
5 — d'eau et d'odorine.

La *baraniline*, distillée dans le même appareil, a donné les résultats suivants :

190°	3 c.c.	(dont 2 d'eau),
195°	8	—
200°	18	—
205°	39	—
210°	19	—
115°	7	—
Résidu	5	—

On peut conclure de là qu'une aniline commerciale présentant des points d'ébullition analogues, renferme 70 p. % de toluidine, et 39 p. % de cumidine et de cyminidine.

Pour pouvoir maintenant, à l'inspection des points d'ébullition d'une aniline commerciale, établir sa richesse en cuphaniline ou en

baraniline, M. Reimann donne la table suivante, faite avec diverses proportions de chacun de ces deux principes :

I	90 p. %	cuphaniline	10 p. %	baraniline.
II	85	—	15	—
III	80	—	20	—
IV	75	—	25	—
V	62,5	—	37,5	—
VI	60	—	40	—
VII	50	—	50	—
VIII	37,5	—	62,5	—
IX	25	—	75	—

Points d'ébullition observés sur les divers mélanges.

Degrés.	100 Cuphan. 0 Baranil.	I 90 C. 10 B.	II 85 C. 15 B.	III 80 C. 20 B.	IV 75 C. 25 B.	V 62,5C. 37,5B.	VI 60 C. 40 B.	VII 50 C. 50 B.	VIII 37,5C. 62,5B.	IX 25 C. 75 B.	0 Cuphan. 100 Baranil.
180	2.5	7.0	2.5	5.5	3.5	4.0	»	4.0	2.0	3.0	»
	6.0	»	»	»	3.5	3.0	»	3.0	2.0	2.5	»
185	54.0	50.0	29.5	22.0	5.5	2.5	7.0	4.5	0.0	2.5	»
	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	2.0
190	34.0	34.0	56.5	55.5	55.5	41.0	37.0	7.5	5.5	4.5	1.5
195	»	5.0	7.5	8.5	15.0	25.0	33.0	42.0	40.0	17.0	8.0
200	»	»	»	»	9.0	8.5	»	19.0	28.5	36.0	18.0
205	»	»	»	»	4.5	5.0	16.0	10.0	11.0	16.0	39.0
210	»	»	»	»	»	4.5	»	3.5	7.5	8.0	19.0
215	»	»	»	»	»	»	»	»	»	4.5	7.0
Reste	3.5	4.0	4.0	8.5	3.5	6.5	7.0	6.5	3.5	5.0	5.5
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Toute aniline commerciale correspondra à l'une des onze colonnes du tableau ci-dessus : (C = cuphaniline, B = baraniline).

L'eau, la benzine, les produits lourds, n'influeront pas sensiblement sur les chiffres du milieu de la colonne, qui sont les plus importants; un essai préalable pourra toujours faire connaître les proportions de ces impuretés contenues dans l'aniline à essayer.

Au moyen de ces tables, et connaissant en outre la composition de la cuphaniline et de la baraniline (*voir plus haut*), il sera facile de connaître dorénavant la teneur de toute aniline commerciale, en phénylamine et en toluidine.

La seconde partie du travail de M. Reimann a trait à l'estimation de la valeur d'une aniline commerciale, au point de vue de sa transformation en rosaniline.

Des expériences nombreuses ont été faites par l'auteur : nous en extrayons les chiffres principaux :

L'aniline	N° 1	donne, en cristaux	de fuchsine	10 p. %	de son poids.
—	N° 2	—	—	25	—
—	N° 3	—	—	31,5	—
—	N° 4	—	—	34,5	—

Voici les points d'ébullition de ces anilines commerciales :

Degrés.	1	2	3	4
180	5.5	3.0	2.0	6.0
185	58.0	4.0	16.5	4.0
190	34.0	20.5	59.0	55.5
195	»	48.5	13.5	14.0
200	»	14.0	8.5	10.0
205	»	5.0	»	5.0
Reste	2.5	5.0	0.5	5.5

L'aniline n° 1 se rapproche beaucoup de la première colonne du grand tableau, savoir : 100 cuphaniline et 0 baraniline.

N° 2, des colonnes IV et VII, c'est-à-dire 50 à 60 de cuphaniline pour 50 à 40 de baraniline.

N° 3, des colonnes III et IV, c'est-à-dire 75 à 80 de cuphaniline pour 25 à 20 de baraniline.

N° 4, de la colonne IV, c'est-à-dire 75 de cuphaniline pour 25 de baraniline.

Ces quatre exemples montrent que plus une aniline se rapproche de la colonne IV, plus son rendement en fuchsine est avantageux : une bonne aniline pour rouge devra donc renfermer 75 de cuphaniline et 25 de baraniline ; c'est-à-dire à peu près 3 parties d'aniline pour une partie de toluidine.

Une expérience directe, faite avec 3 parties de phénylamine pure et une partie de toluidine pure, a donné en fuchsine cristallisée, 35gr,4 ; ce qui rapproche beaucoup cette aniline artificielle de l'aniline n° 4.

Ces expériences ont été entreprises il y a plusieurs années ; leurs résultats ont guidé, depuis ce moment, un certain nombre de fabricants d'anilines et de matières colorantes ; une longue pratique industrielle a démontré qu'il était conforme aux intérêts du manufacturier d'en tenir compte.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur quelques relations entre les points de fusion, les points d'ébullition, les densités et les volumes spécifiques,

par M. E. JUNGFLEISCH.

I. *Densités et volumes spécifiques aux points d'ébullition.*

	Températures d'ébullition.	Densités.	Volumes spécifiques.	Différence entre les volumes spécifiques.
$C^{12}H^6$	80°,5	0,812 (1)	96,059	»
$C^{12}H^5Cl$	133	0,980	114,795	18,736
$C^{12}H^4Cl^2$	171	1,123	130,899	16,104
$C^{12}H^3Cl^3$	206	1,227	147,921	17,022
$C^{12}H^2Cl^4$	240	1,315	164,258	16,337
$C^{12}HCl^5$	270	1,370	182,846	18,588
$C^{12}Cl^6$	317	1,437	197,916	15,070

Ainsi les volumes spécifiques augmentent d'une manière à peu près constante, de 16,9 en moyenne. Cependant l'accroissement qui correspond aux substitutions paires (15,8 en moyenne) est, sans exception, plus faible que celui qui correspond aux substitutions impaires (18,1 en moyenne).

La comparaison des volumes spécifiques aux températures de fusion conduit à des résultats plus tranchés et dirigés dans le même sens.

II. *Densités et volumes spécifiques aux températures de fusion.*

	Températures de fusion.	Densités.	Volumes spécifiques.	Différence entre les volumes spécifiques.
$C^{12}H^6$	+ 3	0,895	87,151	»
$C^{12}H^5Cl$	— 40	1,777	95,582	8,431
$C^{12}H^4Cl^2$	+ 53	1,250	117,600	22,018
$C^{12}H^3Cl^3$	+ 17	1,457	124,571	6,971
$C^{12}H^2Cl^4$	+ 139	1,448	149,171	24,600
$C^{12}HCl^5$	+ 74	1,625	154,154	4,983
$C^{12}Cl^6$	+ 228	1,585	179,811	25,657

Les volumes spécifiques s'accroissent de quantités très-inégales. Mais quand on sépare les corps en série paire et en série impaire, on voit

(1) D'après M. Hermann Kopp.

que lorsqu'un corps de substitution paire se transforme en un corps de substitution impaire, son volume spécifique augmente de 24,1 en moyenne, tandis que, dans la transformation inverse, le volume spécifique augmente de 6,8 en moyenne. Au contraire, ces mêmes volumes spécifiques, comparés deux à deux entre composés du même ordre, donnent des différences à peu près constantes.

	Volume spécifique.	Différence.
$C^{12}H^6$	87,151	30,449
$C^{12}H^4Cl^2$	117,600	
$C^{12}H^2Cl^4$	149,171	31,571
$C^{12}Cl^6$	179,811	
$C^{12}H^5Cl$	95,582	28,989
$C^{12}H^3Cl^3$	124,571	
$C^{12}HCl^5$	154,154	29,583

La valeur moyenne de ces différences est 30,2.

Sur un bromure de propylène dérivé de l'acétone,
par MM. C. FRIEDEL et A. LADENBURG.

On ne connaît jusqu'ici qu'un seul propylène; au moins d'après toutes les expériences publiées, les bromures, les iodhydrates, etc., préparés avec les divers propylènes provenant de la glycérine, de la décomposition de l'alcool amylique, etc., ont tous les mêmes propriétés et le même point d'ébullition. En se rappelant, d'un côté, la formation du propylglycol avec le bromure de propylène, et la transformation du propylglycol en acide lactique par simple oxydation, et, d'un autre côté, l'identité du propylène chloré avec le chlorure C^3H^5Cl (1) dérivé de l'acétone, rapprochée de l'isomérie du méthylchloracétol avec le chlorure de propylène, on peut admettre que le propylène libre a une constitution exprimée par la formule :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2. \end{matrix}$$

On voit aisément, en effet, qu'en partant de cette hypothèse, on aura pour le bromure de propylène, le propylglycol et l'acide lactique les formules :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH^2Br \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH. \end{matrix}$$

Bromure de propylène. Propylglycol. Ac. lactique.

(1) $C = 12$; $O = 16$; $H = 1$.

On a d'ailleurs pour le méthylchloracétol, d'après la formule maintenant bien établie de l'acétone, le symbole :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CCl^2 \\ | \\ CH^3. \end{array}$$

La constitution admise pour l'acide lactique est d'accord avec les résultats synthétiques obtenus par M. Wislicenus (1), et jusqu'ici toutes les transformations des divers composés dont il vient d'être question et de bien d'autres qui s'y rattachent, peuvent s'expliquer d'une manière simple en y admettant l'existence d'un groupement moléculaire qui persiste pendant les réactions, dans ses traits généraux, et ne subit que des modifications assez peu profondes pour permettre de retourner facilement au groupement primitif.

En est-il toujours ainsi? C'est une question importante qu'il ne sera pas inutile d'aborder ici et à laquelle nous chercherons à répondre par quelques exemples. Si nous considérons le phénomène de la substitution du chlore à l'hydrogène, nous aurons sous les yeux l'exemple le plus frappant de conservation du groupement moléculaire, et tout le monde sait que les idées de type mécanique, si largement étendues par la théorie de l'atomicité, sont sorties de l'étude de ces phénomènes. Beaucoup de faits, présentant à première vue un caractère différent, s'y rattachent, et les chimistes sont amenés à leur donner une valeur de plus en plus grande par l'étude des cas d'isomérie qui deviennent chaque jour plus nombreux, et qui ne permettent plus de se contenter de la théorie unitaire proprement dite, celle du pèle-mêle des éléments, théorie émise par Gerhardt par suite d'une réaction légitime, mais excessive contre des formules rationnelles sans base sérieuse.

D'un autre côté, il faut bien le reconnaître, il existe aussi des faits qui ne peuvent être facilement expliqués par de simples substitutions d'un atome ou d'un groupe d'atomes à la place d'un autre. On est bien obligé d'admettre alors que la violence de la réaction a été suffisante pour faire sortir certains atomes de la sphère d'attraction de ceux auxquels ils étaient liés et pour changer dans une certaine mesure le groupement total.

Nous citerons quelques exemples de réactions pareilles :

L'acide cinnamique est généralement regardé comme constitué de la manière suivante :

$$C^6H^5,C^2H^2,COH.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 1.

Or Bertagnini a réussi à opérer la synthèse de cet acide en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde benzoïque

$$C^2H^3O,Cl + C^6H^5,COH.$$

M. Baeyer (1) a cherché à expliquer cette réaction en admettant qu'il se forme d'abord un chlorure de radical acide :

$$C^6H^5,COH + CH^3,COCl = \begin{matrix} C^6H^5,CH \\ \| \\ CH \\ | \\ COCl \end{matrix} + H^2O.$$

L'eau réagirait à son tour sur le chlorure et le transformerait en acide. Cette explication ne paraît pas très-simple; nous ne voulons pas la discuter, mais elle suffit pour montrer qu'il faut avoir recours quelquefois à des interprétations assez éloignées pour ne pas être obligé d'admettre un mouvement général et une transformation dans la molécule au moment de la réaction.

Un autre fait analogue est le suivant : M. Carius (2), en chauffant le bromure d'éthylidène avec l'oxychlorure de phosphore, l'a transformé en bromure d'éthylène. On peut supposer ici que le bromure d'éthylidène s'est scindé en éthylène bromé et acide bromhydrique, et que l'acide bromhydrique s'est fixé sur l'éthylène bromé en donnant du bromure d'éthylène :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH,Br^2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CHBr \end{matrix} + HBr,$$

$$\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CHBr \end{matrix} + HBr = \begin{matrix} CH^2Br \\ | \\ CH^2Br \end{matrix}.$$

Voici enfin un dernier exemple pour lequel on n'a pas encore proposé d'explication. M. Linnemann (3) a transformé par l'hydrogène naissant l'acroléine en alcool isopropylique.

L'acroléine

$$\begin{matrix} C = H^2 \\ | \\ C - H \\ | \\ C = O \\ \diagdown \\ H \end{matrix}$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplementband, v, p. 79.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 172.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXX, p. 132.

semblerait devoir fournir dans cette réaction de l'alcool propylique proprement dit.

Il résulte de ces divers faits, et de bien d'autres qu'on pourrait y ajouter, que, dans l'état actuel de la science, si la plupart des réactions se passent d'une manière régulière, avec conservation des groupements préexistants et simple juxtaposition ou substitution de ces groupements, il est pourtant d'autres cas où la conservation des groupements n'a pas lieu, et où il se produit, soit des réactions plus difficiles à interpréter, soit un bouleversement complet de la molécule, avec formation d'une molécule nouvelle.

Il importe donc d'apporter une grande réserve dans les conclusions que l'on tire des faits synthétiques, quelle qu'en soit d'ailleurs l'importance, et il faut les contrôler par l'étude des réactions des produits obtenus et surtout par le retour aux composés primitifs, quand cela est possible.

Le travail que nous avons l'honneur de communiquer à la Société montre une fois de plus combien il faut se garder de conclure trop rapidement du mode de production d'un corps à sa constitution.

Nous nous sommes proposé d'isoler, si cela était possible, un propylène différent du propylène connu. Ce corps peut être considéré comme existant à l'état de combinaison dans le méthylchloracétol

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CCl^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

et aurait pour formule :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C \\ | \\ CH^3. \end{array}$$

Pour le mettre en liberté, nous avons fait réagir le sodium sur le méthylchloracétol dans des tubes scellés. Un grand nombre de tubes renfermant le mélange ont été chauffés à 130-150°, puis ouverts à la lampe par leur extrémité capillaire et mis immédiatement en communication avec deux tubes renfermant du brome, dans lequel les gaz qui se dégageaient étaient obligés de barbotter. On a vu assez rapidement le brome perdre sa couleur et on a obtenu une quantité notable d'un bromure qui a été lavé avec la potasse, séché et distillé. Les distillations ont été répétées un grand nombre de fois, le produit brut renfermant un corps qui paraissait se décomposer. On a fini par obtenir un bromure bouillant presque en entier entre 141 et 143°. Ce liquide

a donné à l'analyse les nombres suivants, qui s'accordent avec la formule $C^3H^6Br^2$ du bromure de propylène :

Substance employée, 0,3728. Bromure d'argent, 0,6958.

Soit en centièmes, 79,42 p. $^0/_0$ de brome. Théorie, 79,20.

Nous avons pris la densité du liquide : à 0°, elle était de 1,9586; à 20°, de 1,9256.

Un bromure de propylène obtenu dans la préparation de l'iodure d'allyle, et distillant entre 140 et 141°, avait une densité de 1,9710 à 0° et de 1,9383 à 20°.

Les coëfficients de dilatation déduits de ces nombres sont très-voisins :

Pour le bromure de l'acétone	0,001805
Pour le bromure ordinaire	0,001785

M. Linnemann (1) a trouvé pour le bromure de propylène la densité de 1,950 à 16°.

D'après ces résultats, le bromure de propylène obtenu ne paraît pas différer du bromure ordinaire.

Nous avons voulu comparer ce bromure avec celui que M. Linnemann a obtenu en traitant l'acétone par le perbromure de phosphore (2). Nous avons traité une certaine quantité d'acétone par le chlorobromure de phosphore, obtenu en mélangeant 2 atomes de brome avec 1 molécule de protochlorure de phosphore (3). En traitant par l'eau le produit de la réaction, séchant et distillant un grand nombre de fois, nous avons obtenu une petite quantité d'un liquide bouillant entre 113 et 116°. M. Linnemann indique 118°.

Ce bromure a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. Substance, 0,4141. Bromure d'argent, 0,7535. Argent réduit, 0,0045.

II. Substance, 0,2178. Bromure d'argent, 0,3915. Argent, 0,0052.

D'où :

	I.	II.
Br	78,24	78,31

M. Linnemann avait trouvé des nombres s'éloignant encore plus de la théorie.

La densité a été trouvée de 1,8149 à 0° et de 1,7825 à 20°.

Le coefficient de dilatation déduit de ces nombres est 0,00162.

Ce corps, chauffé avec de l'eau en vase clos à 160°, s'est dissous peu

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 37.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 125.

(3) Le mélange n'était pas entièrement homogène et formait deux couches; il se comportait comme du chlorobromure de phosphore $PhCl^3Br^2$.

à peu et a fourni une petite quantité de liquide soluble dans l'eau, ayant l'odeur de l'acétone.

On a fait réagir ce bromure sur le benzoate d'argent à une température de 100°; on a obtenu, en reprenant par l'éther, beaucoup d'acide benzoïque, et après avoir lavé avec une solution étendue de potasse une petite quantité de cristaux clinorhombiques ayant les mêmes caractères optiques et les mêmes angles que ceux obtenus par M. Oppenheim en traitant l'iodhydrate de propylène bromé par le benzoate d'argent. Ce dernier résultat est une confirmation de la formule que M. Oppenheim a indiquée pour son éther benzoïque, formule d'après laquelle cet éther est à l'acétone ce que l'acétate d'éthylidène de M. Geuther est à l'aldéhyde (1) :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C(C^7H^5O^2)^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C(C^2H^5O^2)^2 \end{matrix}$$

Benzoate de propylidène. Acétate d'éthylidène.

Le bromure dérivé du méthylchloracétol a également été chauffé avec le benzoate d'argent sur lequel il réagit beaucoup plus difficilement que le précédent. Nous n'avons pas pu comparer le produit qu'on obtient avec le benzoate de propylidène, le vase dans lequel on chauffait le mélange ayant fait accidentellement explosion. Mais il est très-probable qu'on aurait obtenu simplement le benzoate de propylène.

On voit donc que dans la réaction étudiée, ce n'est probablement pas du propylidène, mais du propylène qui est mis en liberté. M. Tollens (2) a trouvé qu'il en était de même lorsqu'on traite le chlorure d'éthylidène par le sodium. Le gaz qui se dégage n'est pas de l'éthylidène, mais de l'éthylène.

Ce fait peut s'expliquer de diverses manières. On peut supposer d'abord que le sodium, réagissant sur le méthylchloracétol, en détache HCl, ce qui arrive dans la plupart des réactions de ce corps. HCl décomposé par le sodium fournirait de l'hydrogène naissant qui se substituerait à Cl dans le propylène chloré :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CCl \\ \| \\ CH^2 \end{matrix} + H^2 = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{matrix} + HCl.$$

Propylène chloré. Propylène.

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 33 (1858-1859). — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVII, p. 249.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 311.

On pourrait encore supposer que le propylidène est bien mis en liberté, mais qu'en se combinant avec le brome, il se forme d'abord un produit de substitution

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + Br^2 = \begin{matrix} CH^2Br \\ | \\ C \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + HBr = \begin{matrix} CH^2Br \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH^3. \end{matrix}$$

On pourrait encore être porté à croire que, dans un hydrocarbure non saturé, il ne peut pas exister 1 atome de carbone ayant deux atomicités libres, tandis que d'autres atomes sont saturés par 1 atome de carbone et par 3 atomes d'hydrogène. C'est ce qui est admis par certains chimistes, mais ce qui n'est encore nullement démontré.

Ces explications sont d'ailleurs données ici pour ce qu'elles valent.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur les solutions sursaturées (1), par **M. D. GERNEZ** (2).

Lorsqu'on introduit dans un certain poids d'eau des quantités croissantes d'un sel quelconque, l'eau ne dissout, quelle que soit la durée du contact, qu'un poids déterminé de sel et la solution est dite saturée. Vient-on à chauffer le liquide, il se dissout une quantité de sel qui augmente généralement avec la température; s'il reste dans la liqueur

(1) Nous avons inséré dans les derniers fascicules du *Bulletin* deux notes de M. Lecoq de Boisbaudran sur les dissolutions salines sursaturées. Nous recevons de M. D. Gernez, qui s'occupe depuis quelques années de recherches sur ce sujet, un résumé de ses propres travaux précédé d'un historique de la question que nous nous empressons de publier. (*Rédact.*)

(2) Voir D. Gernez : Recherches sur la cristallisation des solutions sursaturées, *Comptes rendus*, t. LX p. 833 (24 avril 1865), et *Ann. scientif. de l'Ecole normale supérieure*, t. III. — Ch. Violette : Mémoire sur la sursaturation, *Comptes rendus*, t. LX, p. 831, et *Annales scientifiques de l'Ecole normale supérieure*, t. III. — D. Gernez : Sur les solutions sursaturées et les phénomènes de surfusion, *Comptes rendus*, t. LX, p. 1027; t. LXI, p. 71, 289, 847; t. LXIII, p. 217, 843. — JEANNEL : Recherches sur les solutions sursaturées, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. VI, p. 166.

une certaine quantité de matière non dissoute et qu'on l'abandonne au refroidissement, le sel qui s'était dissous par suite de l'élévation de la température, se dépose sous forme de cristaux; si au contraire toute la matière était dissoute, il arrive, pour un grand nombre de corps, que la solution reste entièrement liquide; elle contient donc une quantité de matière plus grande que celle qu'elle dissoudrait à la même température; on lui donne alors le nom de *solution sursaturée.*

On avait reconnu, à la fin du siècle dernier, que le sulfate de soude donnait des solutions de ce genre et l'on avait observé que ces solutions sursaturées abandonnaient tout à coup, sous forme de cristaux, l'excédant de matière dissoute, mais la cause de cette cristallisation subite parut tellement fugitive qu'on regarda bientôt ce phénomène comme un des plus mystérieux de la chimie.

En parcourant les publications auxquelles il a donné lieu, on est surpris du nombre considérable de chimistes qui se sont occupés de la question, de l'incertitude de leurs expériences et de la diversité des explications souvent contradictoires qu'ils ont proposées. On constate, en outre, que les expériences les plus curieuses que l'on ait faites à ce sujet, et qu'on attribue généralement à des chimistes contemporains, ont été réalisées vers 1815 et que, malgré de nombreuses recherches, la solution de la question n'avait fait que fort peu de progrès depuis cette époque.

Les premiers faits relatifs aux solutions sursaturées de sulfate de soude se trouvent mentionnés dans les traités de chimie de Thomson et de Henry. En 1812, H. Davy annonça que lorsqu'on enlève l'air d'un vase contenant une solution chaude de sulfate de soude, elle reste sans cristalliser après le refroidissement, mais qu'elle cristallise subitement si on laisse rentrer l'air *brusquement*. Peu après Gay-Lussac était aussi conduit au même résultat; dans un tube bouché à l'une de ses extrémités, il introduisait la solution sursaturée; il la faisait bouillir et pendant l'ébullition, il fermait, à la lampe, le tube préalablement effilé; après le refroidissement, il brisait la pointe du tube et la liqueur cristallisait habituellement. Mais il arrivait souvent aussi qu'elle ne cristallisait pas. Malgré cette circonstance, qui n'avait pas échappé à Gay-Lussac, il attribua le phénomène à la rentrée brusque de l'air. Il avait, au reste, fait voir qu'une couche d'huile versée sur la solution encore chaude la maintenait liquide indéfiniment.

Il semblait, d'après cela, que le contact de l'air dût être la cause du phénomène. Cependant Schweigger fit voir qu'une solution chaude, déposée dans un vase ouvert, s'y conserve liquide, si l'on a eu le soin

de couvrir l'orifice du vase d'un objet quelconque, d'une feuille de papier, par exemple, produisant une fermeture imparfaite, qui n'empêche ni l'entrée ni le renouvellement de l'air. D'un autre côté, il fait remarquer qu'on peut provoquer la cristallisation en touchant le liquide non-seulement avec un cristal de sulfate de soude, mais encore avec un corps solide quelconque ayant longtemps séjourné à l'air. Ces résultats furent confirmés par des expériences publiées par Ziz en 1815. Ce savant démontra que la cristallisation est d'autant plus facile que les vases qui contiennent le liquide sont plus largement ouverts ou que l'air est plus renouvelé; il fit voir de plus que les corps exposés à l'air perdaient toute action sur la solution sursaturée sous l'influence de l'eau ou de la chaleur. Ainsi des tiges de verre ou de métal devenaient subitement inactives lorsqu'on les plongeait quelques instants dans l'eau ou qu'on les passait à la flamme de l'alcool. C'est aussi à Schweigger et à Ziz que l'on doit les premières observations relatives au dépôt, dans les solutions très-concentrées, de cristaux transparents et durs moins hydratés que le sel ordinaire et qui deviennent blancs et opaques lorsque le reste de la liqueur cristallise.

Depuis cette époque, les expériences du docteur Ure, de Graham, de H. Ogden etc., ne présentent rien de concluant. Dans les nombreux mémoires de Lœwel sur cette question, on ne trouve guère qu'un fait nouveau et important (1852) : c'est qu'un courant d'air filtré sur du coton perd toute action sur la solution sursaturée. Au reste, Lœwel ne donne aucune explication satisfaisante de ce phénomène qu'il range parmi les actions catalytiques.

Plus tard, en 1858, M. Schrœder, s'appuyant sur l'expérience de Lœwel, qu'il reproduisit de diverses manières, supposa que la cristallisation était produite par des miasmes de la nature de ceux qui, suivant lui déterminent la fermentation et la putréfaction. En 1860, M. Ch. Viollette poursuivit l'analogie qu'admettait M. Schrœder entre ces divers ordres de phénomènes; il crut en même temps reconnaître que la chaux et la baryte calcinées faisaient cristalliser les solutions sursaturées de sulfate de soude, et il en conclut qu'il se pourrait bien que la substance qui produit le phénomène agît comme un corps avide d'eau déterminant la formation d'un cristal de sulfate de soude à dix équivalents d'eau. Les choses en étaient là lorsque, après une étude approfondie de la question, je priai M. Pasteur de vouloir bien communiquer à l'Académie des sciences le résultat de mes recherches.

M. Pasteur, suivant en cela, du reste, les usages académiques, prévint de cette circonstance M. Ch. Viollette, qu'il savait occupé de la

même question et le pria de lui envoyer le résultat de son travail qu'il présenta à l'Académie le 24 avril 1865, en même temps que le mien. Il se trouva qu'à l'insu l'un de l'autre et par des expériences tout à fait indépendantes, M. Violette et moi, avions trouvé : 1° que la cristallisation des solutions sursaturées de sulfate de soude devait être attribuée au contact d'une parcelle solide de cette substance; 2° qu'il y a en suspension dans l'atmosphère des parcelles de sulfate de soude.

Je vais indiquer la marche que j'ai suivie dans mes expériences et les conséquences auxquelles j'ai été conduit.

En répétant les expériences indiquées par les chimistes qui se sont occupés de la question, j'ai reconnu qu'il n'y avait qu'une seule de ces expériences qui donnât un résultat infaillible : c'était la cristallisation de la solution sursaturée de sulfate de soude par le contact d'un cristal de cette substance. Ce résultat sur lequel tout le monde était d'accord a été mon point de départ, et comme la cristallisation se produit aussi bien avec une trace de matière qu'avec un fragment de dimensions appréciables, il était évident qu'on devait rejeter comme incertaines toutes les expériences dans lesquelles une parcelle de sulfate de soude pouvait être amenée par les manipulations au contact des solutions sursaturées et qu'il fallait se tenir en garde contre la dissémination si facile de cette substance efflorescente. On pouvait, au reste, en débarrasser les appareils par des lavages à l'eau distillée.

D'un autre côté, le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau se transforme facilement sous l'influence de la chaleur en sulfate anhydre, et, sous cette forme, il est absolument sans action sur la solution sursaturée. Je me suis assuré, qu'après avoir été soumis pendant quelques instants à une température supérieure à 33°, le sel devient inactif; de là un autre moyen d'éviter l'action de parcelles de sulfate de soude accidentelles.

En même temps que je me préoccupais d'éliminer toutes les causes d'erreur, je voulus contrôler toutes les expériences sur le sulfate de soude par une série parallèle d'expériences sur une autre substance, l'acétate de soude, que l'on obtient facilement à l'état de solution sursaturée, afin de reconnaître s'il y avait ou non une cause générale intervenant dans la cristallisation subite des solutions sursaturées. Ces deux précautions, qui consistent à éviter le contact accidentel de parcelles de sulfate de soude et à faire avec l'acétate de soude des essais comparatifs, ont donné aux expériences une sûreté et une précision inattendues.

Après avoir constaté que les solutions sursaturées se conservent indé-

finiment dans des vases où elles ne sont pas en contact avec l'air extérieur, quelle que soit du reste l'agitation du liquide, j'ai établi que la cristallisation dans des vases ouverts doit être attribuée à la chute d'une parcelle solide en suspension dans l'atmosphère; en effet les cristaux rayonnent toujours à partir d'un point situé dans la projection de l'orifice du vase, et il suffit, pour éviter la cristallisation, d'incliner cet orifice de manière que des parcelles solides ne puissent, dans leur chute verticale, rencontrer la surface du liquide. C'est cette matière, disséminée dans l'atmosphère, qui produit la cristallisation lorsqu'on fait passer dans la solution sursaturée un courant d'air; mais on peut empêcher son action en faisant circuler lentement l'air à travers une série de tubes, dans les sinuosités desquels les particules solides en suspension se déposent, ou en tamisant l'air sur une matière fibreuse telle que l'amiante, le coton, etc. Cette matière se dépose à la surface de tous les corps qui ont séjourné à l'air libre et leur communique la propriété de provoquer la cristallisation.

Des expériences très-simples prouvent aussi que cette matière inconnue devient inactive à partir de 33°, qu'elle est soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, les huiles, etc., que, de plus, elle perd sa propriété dans l'air humide et ne la recouvre pas dans une atmosphère desséchante.

Or, il se trouve qu'une parcelle de sulfate de soude à 10 équivalents d'eau possède toutes ces propriétés; elle est soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, etc., se transforme à 33° en sulfate anhydre inactif; exposée à l'air humide, elle se liquéfie, et cette dissolution, abandonnée à l'air sec, donne des cristaux de sulfate à 7 équivalents d'eau, hydrate qui se produit dans une solution concentrée de sulfate de soude sans que le reste de la liqueur cesse d'être sursaturé.

Il était, d'après cela, naturel de supposer que les phénomènes de cristallisation subite tiennent à la chute d'une parcelle de sulfate de soude dans la liqueur sursaturée, mais, pour démontrer qu'il en est réellement ainsi, il fallait prouver : 1° qu'il n'y a pas d'autre substance produisant le même effet; 2° qu'il y a réellement du sulfate de soude dans l'air.

Pour éclaircir le premier point, j'ai essayé un grand nombre de produits de laboratoire. Sur 276 substances, 39 faisaient cristalliser la solution sursaturée de sulfate de soude. Mais cette action pouvait tenir à une propriété spécifique ou à des impuretés accidentelles et pour m'en assurer, je lavai à l'eau distillée les 19 substances qui étaient insolubles. Ces corps, séchés à l'abri de l'air, devinrent inactifs; quant aux vingt

autres substances solubles, elles furent purifiées par plusieurs cristallisations opérées à l'abri du contact de l'air et perdirent aussi leur propriété ; il n'est plus resté qu'une seule substance active : le sulfate de soude lui-même.

Il restait à démontrer sa présence dans l'atmosphère. Pour cela je fis passer dans quelques gouttes d'eau distillée *deux mille litres d'air*, à l'aide d'une disposition particulière, et je trouvai dans l'eau du sulfate de soude.

Les expériences relatives à l'acétate de soude conduisent à cette conséquence que la cristallisation subite des solutions sursaturées de cette substance doit être attribuée à une matière solide, soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, l'alcool, etc.; mais cette substance ne devient pas inactive à 33° et il faut la chauffer jusqu'à 79° pour lui faire perdre sa propriété; l'acétate de soude offre précisément ces caractères et l'on est conduit, par des expériences analogues aux précédentes, à admettre que la cristallisation des solutions sursaturées d'acétate de soude est due au contact de parcelles de cette substance. Mais existe-t-il de l'acétate de soude dans l'atmosphère? L'expérience démontre que ce sel ne se trouve pas généralement dans l'air et qu'une solution sursaturée d'acétate de soude se conserve indéfiniment liquide à l'air libre, à moins qu'on n'ait disséminé accidentellement cette substance dans le voisinage des appareils.

Il résulte évidemment de là un procédé d'une sensibilité extrême pour reconnaître l'existence de quantités infiniment petites de sulfate et d'acétate de soude. Il consiste simplement à mettre la substance à essayer en contact avec les solutions sursaturées de ces deux sels. Il était présumable que ce procédé d'analyse qualitative s'appliquerait à toutes les substances que l'on peut obtenir à l'état de solutions sursaturées. C'est ce que j'ai démontré en étudiant avec soin un certain nombre de substances. J'ai fait voir, du reste, qu'un grand nombre de solutions peuvent être maintenues à l'état de sursaturation dans des limites de températures déterminées et qu'elles se prêtent alors très-facilement aux expériences. Il y avait un point cependant qu'il fallait éclaircir par l'expérience, c'était l'action des corps isomorphes. La manière dont s'accroît un cristal dans une dissolution d'un corps isomorphe permettait de supposer que le contact d'un cristal provoquerait la cristallisation de la solution sursaturée d'un corps isomorphe. Pour m'en assurer, je me suis servi de l'alun de potasse et de l'alun de thallium. Le premier, ne contenant aucune trace du second, fit cristalliser la solution sursaturée de ce dernier. Le même phénomène s'est pro-

duit avec les sulfates de zinc, de nickel et de magnésie, que l'on peut facilement obtenir sans mélange l'un de l'autre, avec le sel de Seignette et le tartrate de soude et d'ammoniaque droit. Il résulte de là que pour faire cristalliser subitement une solution sursaturée, il faut la toucher avec une parcelle de la même substance ou d'une substance isomorphe. Cette condition de l'identité de la forme cristalline a été mise en évidence de la façon la plus nette par l'expérience. On sait, depuis les travaux de M. Pasteur, qu'il existe des corps qui, avec une composition chimique identique, ont une forme cristalline composée de faces semblables, en même nombre, se coupant suivant les mêmes angles, et ne différant que par l'orientation de ces faces, de sorte que l'une des formes est à l'autre ce que la main droite est à la main gauche, ou ce qu'un objet est à son image produite dans un miroir plan; c'est ainsi qu'il existe des tartrates *droits* et des tartrates *gauches*. J'ai fait voir que la solution sursaturée de tartrate double de soude et d'ammoniaque *droit* ne cristallise pas au contact du sel *gauche*, et réciproquement la solution sursaturée du sel *gauche* ne cristallise pas au contact du sel *droit*. L'identité de forme est donc indispensable pour déterminer la cristallisation, lorsque la composition est identique ou présente l'analogie des corps isomorphes.

J'ai utilisé cette action élective du cristal droit sur le sel droit dissous et du cristal gauche sur le sel gauche dissous, pour séparer l'un ou l'autre de ces deux sels, à l'aide d'une solution sursaturée de paratartrate double de soude et d'ammoniaque, qui contient les sels droit et gauche à l'état de combinaison; en touchant le liquide avec un cristal de sel droit, j'obtins des cristaux droits; le contact d'un cristal gauche séparait au contraire uniquement des cristaux gauches.

Ces expériences, malgré la simplicité de leurs résultats, sont d'une délicatesse extrême, puisqu'il suffit d'une parcelle solide, même infiniment petite de la substance dissoute, pour provoquer la cristallisation de la solution sursaturée; aussi ne faut-il pas être étonné des critiques qui s'élevèrent à l'époque de la publication de ces faits. Mais toutes les difficultés disparaissent lorsqu'on évite les causes d'erreur et surtout lorsqu'on a le soin de ne pas disséminer la matière dissoute autour des appareils. Dans ces conditions la plupart des solutions sursaturées peuvent être indéfiniment exposées à l'air libre sans cristalliser. S'il arrive pour un très-petit nombre de ces dissolutions que la cristallisation se produise, pour l'alun par exemple, cela tient à ce que l'alun existe en suspension dans l'air de la plupart des lieux habités.

L'étude d'un grand nombre de solutions sursaturées m'a permis de les diviser en deux catégories : les unes, comme celles du sulfate, de l'acétate et de l'hyposulfite de soude, des aluns, etc., ne peuvent cristalliser, dans des conditions déterminées de température, que par le contact d'un cristal de la matière dissoute ou d'un corps rigoureusement isomorphe. Les secousses les plus vives, l'agitation avec des corps solides, le choc violent que l'on produit par la rupture d'une larme batavique au sein du liquide, sont des actions impuissantes à déterminer la cristallisation.

D'autres solutions sursaturées, comme celles du chlorure de calcium, du biacétate de potasse, de l'azotate d'ammoniaque, ont, au contraire, une stabilité moléculaire beaucoup moindre. S'il s'agit de provoquer leur cristallisation par le simple contact, il faut toujours employer une parcelle solide de la matière dissoute ou d'un cristal isomorphe; mais on peut encore produire la cristallisation d'une autre manière : en frottant au sein du liquide une tige de verre ou de métal contre la paroi du vase, ou en frottant l'un contre l'autre deux corps solides; la cristallisation part alors des points frottés.

A côté de ces corps viennent se ranger tous ceux que l'on peut observer à l'état de *surfusion,* tels que le soufre, le phosphore, l'eau, la naphtaline, l'acide acétique cristallisable, l'essence d'anis, l'acide phénique, la nitronaphtaline, l'orcine, etc. Tous ces corps se maintiennent liquides à divers degrés au-dessous de leur température de fusion et on peut les toucher avec un corps quelconque à la même température, sauf une parcelle solide du corps lui-même, sans les solidifier; mais si l'on introduit au sein de la masse fondue une tige solide et qu'on la frotte contre les parois du tube, ou bien si l'on frotte l'un contre l'autre deux corps solides au milieu du liquide, la solidification commence aussitôt aux points frottés. De simples vibrations des vases qui contiennent la matière fondue ou le contact des corps qu'on y introduirait sont impuissants à produire le phénomène.

Ces expériences, qui mettent en évidence une action élective des corps cristallisés sur les substances identiques ou isomorphes maintenues liquides, semblent devoir jeter un jour nouveau sur les questions de mécanique moléculaire; elles permettent aussi d'essayer d'une manière sûre la pureté absolue de certains réactifs et donnent la possibilité de préparer facilement et à volonté des substances dont les éléments existent dans les solutions sursaturées.

Sur les changements de température produits par le mélange de liquides de nature différente, par **MM. BUSSY** et **BUIGNET** (1).

Voici le résumé de ces recherches fait par les auteurs eux-mêmes :

Sur neuf mélanges liquides examinés, six ont donné lieu à un abaissement de température, trois à une production de chaleur. Ces trois derniers, contrairement à ce qu'on aurait pu supposer *à priori*, offrent une augmentation de capacité calorifique plus considérable que pour les six mélanges qui donnent du froid.

Cette augmentation de capacité se place ici en opposition avec la cause qui a dû produire l'élévation de température observée pendant le mélange; mais il faut ajouter que ces trois mélanges présentent, en même temps, une contraction de volume notable dont l'influence est en sens contraire de l'accroissement de la capacité.

Sur les six mélanges qui ont donné du froid, cinq ont présenté une augmentation de capacité; mais pour aucun d'eux cet accroissement n'est suffisant pour rendre compte de toute la chaleur perdue. Il ne représente, dans le cas le plus favorable, que 6 p. $^0/_0$ au plus de la perte de chaleur.

Parmi ces cinq derniers mélanges, trois ont présenté une augmentation de volume qui pourrait être invoquée pour expliquer la perte de chaleur. Mais il en est deux, les mélanges d'alcool et d'éther, d'acide cyanhydrique et d'eau, qui présentent une contraction notable, particulièrement le dernier, et pour lesquels il est tout à fait impossible de se rendre compte de la chaleur qui a disparu. Ainsi 50 gr. d'eau mélangés à 50 gr. d'acide cyanhydrique produisent l'absorption d'une quantité de chaleur qui serait suffisante pour élever $8^{gr},940$ d'eau de 0° à 100°, c'est-à-dire près d'un dixième du poids du mélange. L'augmentation de capacité ne rend compte que des 4 centièmes de cette chaleur absorbée. Ce qui doit paraître plus extraordinaire encore, c'est que cet abaissement de température coïncide avec une diminution énorme de volume (6 p. $^0/_0$) laquelle, d'après les idées reçues, devrait donner lieu à un dégagement de chaleur considérable. Il reste donc établi, par ces deux exemples, qu'indépendamment de la perte de chaleur qui peut avoir lieu par les changements de volume, et de celle qui peut résulter de l'ensemble des causes encore inconnues qui produisent les changements de capacité, il existe encore une cause qui produit une absorption de chaleur, absorption qui peut être

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 330 (1867).

quelquefois égale ou même supérieure au dégagement de chaleur dû à la combinaison de ces liquides.

Sur la propriété que possède l'iodure d'argent de se contracter par la chaleur et de se dilater par le froid, par **M. H. FIZEAU** (1).

L'auteur, en poursuivant ses recherches sur les dilatations que les divers corps solides éprouvent par l'effet de la chaleur, a soumis à l'observation et a comparé entr'eux plusieurs chlorures, bromures et iodures métalliques.

Les phénomènes observés sur la plupart de ces corps se montrent avec certains caractères communs. C'est ce qui arrive pour les chlorures de potassium, de sodium, d'ammonium et d'argent, les bromures de potassium, et enfin les iodures de potassium, de mercure, de plomb et de cadmium. Tous ces corps éprouvent un accroissement de volume considérable par la chaleur, accroissement qui est même supérieur à celui des métaux les plus dilatables, tels que le zinc et le plomb et qui s'éloigne peu de celui de l'acide arsénieux.

Cependant il est une substance appartenant au groupe précédent par sa composition et par ses principaux caractères, l'iodure d'argent, qui s'en sépare, au contraire, de la manière la plus tranchée sous le rapport de la dilatabilité.

Ce corps se contracte par la chaleur et se dilate par l'abaissement de la température; le phénomène reste toujours parfaitement régulier et continue entre les limites de température de + 10° à + 70°. Comme l'iodure d'argent n'est fusible qu'à une température élevée (vers 400°), les effets ne peuvent être attribués aux irrégularités qui pourraient se produire dans le voisinage de la température correspondant au changement d'état de la substance.

La dilatation de l'iodure d'argent doit donc être exprimée par un coefficient négatif, au moins dans les limites de température indiquées plus haut. De plus, à mesure que la température s'élève, la valeur du coefficient augmente notablement, de sorte que la contradiction s'accroît de plus en plus.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 314 (1867).

Sur les propriétés de l'iodure d'argent, par **M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE** (1).

M. Henri Deville, après avoir rappelé l'action énergique de l'acide iodhydrique sur l'argent et sur le chlorure d'argent, signale des propriétés singulières de l'iodure d'argent.

Lorsque l'on met cet iodure fondu en présence d'un globule de mercure et d'un liquide conducteur tel que l'acide chlorhydrique ou l'iodure de potassium, le globule de mercure se transforme peu à peu en un amalgame très-riche en argent.

Par contre, si l'on introduit une dissolution d'iodure de mercure dans l'iodure de potassium avec des lames d'argent dans un tube fermé à la lampe et qu'on chauffe pendant plusieurs jours à 100°, on obtient peu à peu, par le refroidissement, une abondante cristallisation d'iodure d'argent hexagonal, puis de l'amalgame d'argent, et enfin des globules de mercure argentifère.

Si l'on chauffe dans un petit ballon du biiodure de mercure parfaitement pur, que, sans le décomposer, on le réduise en vapeurs, et qu'on y plonge une lame d'argent, celle-ci, dès qu'elle a atteint la température de la vapeur, disparaît avec une grande rapidité, développe de la chaleur et se tranforme en iodure d'argent, tandis que le mercure se condense sur les parties froides de l'appareil.

Ces anomalies se poursuivent dans les propriétés physiques. L'iodure d'argent précipité a pour densité 5,807, l'iodure fondu 5,687, l'iodure cristallisé 5,665. Si l'on calcule par la formule

$$\frac{(a+b)\,dd'}{ad'+da'} = D$$

la densité moyenne des éléments, on trouve, en remplaçant a et b par les équivalents de l'iode et de l'argent, d et d' par les densités de ces deux corps, D = 6,527. Les contractions

$$C = 1 - \frac{D}{\Delta},$$

qu'on obtient en remplaçant successivement Δ par les densités de l'iodure d'argent amorphe, fondu et cristallisé, prennent ici des valeurs négatives :

Pour l'iodure		amorphe	C = — 0,124
—	—	fondu	C = — 0,145
—	—	cristallisé	C = — 0,148.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 323 (1867)

Laissons maintenant parler M. H. Deville :

« Je vais montrer comment ces observations trouvent dans les déterminations de M. Fizeau une explication toute simple et leur servent de confirmation éclatante.

« Je suppose que je prenne deux prismes de même hauteur, à base rectangle, les surfaces de ces deux bases étant entre elles comme 127 pour l'iode et 108 pour l'argent, ou comme les équivalents des deux corps simples, et que je les place dans un vase de même forme et dénué de chaleur spécifique. Si l'on détermine la combinaison sur un point, et que le phénomène se propage dans toute la masse, la température s'élèvera de zéro, qui est la température initiale, jusqu'à t degrés. L'expérience m'apprend que, dans un très-grand nombre de cas, le volume du composé, pris à la température t que développe la combinaison, est très-peu différent de la somme des volumes des composants (1). Si l'iodure d'argent se comportait à la manière ordinaire, en se refroidissant de t degrés à zéro, son volume diminuerait ; il s'enfoncerait dans cette lingotière, où je le suppose enfermé et revenu à zéro. Sa densité Δ, plus grande alors que D, nous donnerait la mesure de sa contraction de t degrés à zéro (2). Mais il n'en est pas ainsi : la densité observée Δ est plus petite que D, densité moyenne des éléments, de sorte que, pour passer de t degrés à zéro, l'iodure formé va se dilater, sortir de la lingotière et peut-être la briser en se refroidissant. C'est là un phénomène qui est la conséquence nécessaire des observations faites par M. Fizeau pendant la fusion et la coulée de ses échantillons.

« Ce phénomène d'une contraction négative dans l'iodure d'argent devient aussi une conséquence nécessaire du coefficient de dilatation négatif découvert par M. Fizeau. »

(1) Dans ce cas, la température t peut se calculer par la formule

$$t = \frac{D - \Delta}{k},$$

k étant le coefficient de dilatation entre zéro et une température suffisamment rapprochée de t. (*L'auteur.*)

(2) Comme vient de le faire voir M. Fizeau, le chlorure d'argent se dilate par la chaleur; aussi la contraction du chlorure d'argent $1 - \frac{D}{\Delta} = 0,270$ est-elle positive. (*L'auteur.*)

CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'occlusion du gaz hydrogène par le fer météorique, par M. T. GRAHAM (1).

Il ne sera peut-être pas impossible de jeter quelque lumière sur l'origine des métaux trouvés dans la nature, qui sont malléables et colloïdes, et en particulier du fer, du platine et de l'or natifs, en étudiant les gaz qu'ils pourraient tenir emprisonnés, ces gaz ayant été, pour les météorites, empruntés à l'atmosphère dans laquelle les masses métalliques se sont répandues à l'état d'ignition. Le fer météorique de Lenarto, exempt de tout mélange pierreux, semblait devoir se prêter à une expérience de ce genre et c'est ce qu'a fort heureusement tenté M. Graham.

D'après M. Wehrle, la densité de ce fer météorique est de 7,79, et il contient :

Fer	90,803
Nickel	8,450
Cobalt	0,665
Cuivre	0,002.

M. Graham a pris un fragment de ce fer pesant 45gr,2 et dont les trois dimensions étaient 50, 13 et 10 millimètres.

Après avoir traité ce fer par une solution chaude de potasse caustique, l'avoir lavé et desséché, on l'a placé dans un tube de porcelaine neuf auquel était adapté un aspirateur de Sprengel ; on a ainsi fait le vide à froid. On a chauffé le tube au rouge et on a recueilli le gaz. Le dégagement a été assez rapide, car il s'est produit :

En 35 minutes	5c.c.,38
En 100 —	9c.c.,52
En 20 —	1c.c.,63
2 h. 35 minutes.	16c.c.,53.

La première partie du gaz recueilli possédait une légère odeur, mais plus faible que celle des gaz absorbés par le fer ordinaire dans un feu de charbon.

Le gaz extrait du fer météorique brûlait comme l'hydrogène. Il ne contenait pas trace d'acide carbonique ni d'aucun composé hydrocarburé absorbable par l'acide sulfurique.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 1067 (1867).

La seconde partie du gaz a fourni à l'analyse :

Hydrogène	8c.c.,26	85,68
Oxyde de carbone	0c.c.,43	4,46
Azote	0c.c.,95	4,46
	9c.c.,64	100,00.

Ce fer fournit donc 2,85 fois son volume de gaz, dont les 88/100 environ sont de l'hydrogène.

Les gaz absorbés par le fer placé dans un feu de charbon sont très-différents ; ils contiennent une forte proportion d'oxyde de carbone. Afin d'établir la comparaison, on a soumis 23gr,3 de clous de fer à cheval à une opération semblable à celle qui a été décrite plus haut, et on a recueilli :

En 150 minutes	5c.c.,40
En 120 —	2c.c.,58
4 h. 30 minutes.	7c.c.,98.

Le métal avait donc fourni 2,66 fois son volume de gaz.

1re partie.	Hydrogène	35,0	pour 100.
	Oxyde de carbone	50,3	
	Acide carbonique	7,7	
	Azote	7,0	

La dernière partie a fourni plus d'oxyde de carbone (58 p. %), moins d'hydrogène (21 p. %) et point d'acide carbonique; le reste était de l'azote. Ainsi la prédominance de l'oxyde de carbone dans les gaz du fer ne se montre pas, en dehors d'une origine météorique.

L'hydrogène a été signalé par MM. Huggins et Miller dans l'analyse spectrale de la lumière des étoiles fixes. Le même gaz constitue, d'après le Père Secchi, l'élément principal d'une classe nombreuse d'étoiles dont α de la Lyre est le type. Le fer de Lenarto provient sans doute d'une semblable atmosphère. Ainsi nous pouvons considérer cette météorite comme tenant emprisonné dans ses pores l'hydrogène des étoiles. L'atmosphère de notre Soleil est d'une constitution toute différente.

L'expérience a démontré qu'à la pression atmosphérique il était difficile de faire absorber au fer malléable plus de son volume d'hydrogène. Or le fer météorique, sans avoir été complétement épuisé, abandonne près de 3 fois cette quantité.

On peut en conclure que la météorite en question a été expulsée d'une atmosphère dense d'hydrogène, et que, pour en trouver une pareille, il faudrait chercher bien au-delà de la matière cométaire, si ténue, qui se trouve dans notre système solaire.

Sur l'absorption de l'acide carbonique par quelques oxydes,
par M. J. KOLB (1).

L'acide carbonique sec n'agit pas sur les bases fortes anhydres.

De la chaux anhydre, réduite en poudre fine, exposée pendant un mois à un courant d'acide carbonique sec n'en a pas absorbé trace.

La potasse, la soude, la magnésie, la baryte anhydre ne sont pas attaquées davantage par ce gaz.

La chaux monohydratée, obtenue en desséchant à 120° de la chaux délitée, la magnésie, la baryte monohydratées, la potasse et la soude fondues et rapidement soustraites à l'action de l'air humide, se comportent encore de la même façon.

Ces mêmes substances absorbent aussitôt l'acide carbonique lorsque ce gaz se sature préalablement d'humidité en traversant plusieurs flacons laveurs. Néanmoins l'action est lente avec la baryte, la chaux et la magnésie, et elle ne devient rapide que si l'on amène ces hydrates à l'état de pâtes.

La carbonatation est d'autant plus lente que l'oxyde est moins soluble dans l'eau. La baryte s'attaque plus vite que la chaux, et cette dernière plus vite que la magnésie. Pour chacune de ces bases, la carbonatation se trouve, au bout d'un certain temps, assez exactement proportionnelle à la quantité d'eau ajoutée aux hydrates.

Les dissolutions limpides des trois bases se carbonatent avec une égale rapidité; par suite, la fixation de l'acide carbonique paraît se faire en vertu de l'action du gaz sur la base à l'état de dissolution.

Lorsqu'on expose la chaux à l'action de l'air humide pendant un temps suffisant, on obtient, non pas un hydrocarbonate, mais du carbonate neutre de chaux.

Sur quelques propriétés du chlorure de soufre,
par M. CHEVRIER (2).

Action de l'antimoine. — Dans un grand ballon on introduit 3 équivalents de chlorure de soufre que l'on chauffe jusqu'à l'ébullition, puis on y ajoute par petites portions un équivalent d'antimoine en poudre. La liqueur s'échauffe fortement et se prend en une masse solide qui est un mélange de soufre et de protochlorure d'antimoine. Le soufre

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 861 (1867).

(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 302 (1867).

se dépose sous les deux formes incompatibles. Le chlorure d'antimoine se dissout facilement dans le soufre en fusion.

Action du chlore, du brome, de l'iode. — Le brome et l'iode se dissolvent, comme le chlore, très-facilement dans le chlorure de soufre; mais les composés formés se détruisent par la distillation.

L'auteur trouve dans ses expériences une vérification des idées de M. Carius sur la constitution des chlorures de soufre.

A ses yeux, la formule $\bar{S}Cl$ ne représente que la moitié de la molécule de chlorure de soufre. Ce corps doit être envisagé plutôt comme un composé analogue au chlorosulfure de phosphore. Ce serait un chlorosulfure de soufre $\bar{S}\bar{S}Cl^2$ ou $\bar{S}Cl^2\bar{S}$.

Ce n'est pas à 138 ou à 139°, mais bien à 136° que bout le chlorure de soufre.

Sur les sulfures alcalins, par M. Em. SCHŒNE (1).

Nous résumons, d'après le journal allemand, la dissertation très-étendue de l'auteur sur ce sujet :

1. Les sulfures alcalins, préparés par voie sèche, diffèrent notablement des sulfures obtenus par voie humide.

2. Par la voie sèche on peut obtenir les monosulfures, trisulfures, tétrasulfures et pentasulfures; quant aux bisulfures, ils ne paraissent pas pouvoir se former dans ces circonstances.

3. Le trisulfure est le plus important des sulfures obtenus par voie sèche, car il se forme à toutes les températures, jusqu'au rouge blanc, lorsqu'on fond du soufre avec un excès d'alcali ou de carbonate alcalin.

4. Les autres polysulfures ne se forment qu'en présence d'une quantité suffisante ou d'un excès de soufre. En outre, la formation de ces sulfures dépend de la température : ainsi, le pentasulfure de potassium se forme au-dessous du rouge (600°); le tétrasulfure, au rouge sombre (800°), et le trisulfure, au rouge cerise (900°); quant au trisulfure de sodium, il se forme à la température qu'exige la formation du tétrasulfure de potassium.

5. La nature des substances que l'on emploie pour produire ces sulfures n'a ordinairement aucune influence sur le degré de sulfuration du produit; ce degré dépend uniquement de la température.

6. Dans certains cas, cependant, la nature des substances peut exercer une action perturbatrice : ainsi, lorsqu'on emploie l'hydrogène sulfuré,

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv., sér., t. III, p. 371.

l'atmosphère qui entoure le produit est saturée de vapeur de soufre produite par l'action de la chaleur sur H^2S, de sorte que le polysulfure qui devrait se former à la température de l'expérience, retient un excès de soufre.

7. Contrairement à ce qui est généralement admis, le monosulfure de potassium obtenu par voie humide est susceptible de cristalliser en beaux prismes transparents, à base carrée, lesquels, par le développement de deux des faces latérales, prennent souvent la forme de tables. Ces cristaux renferment :

$$K^2S + 5H^2O \text{ ou } K^2H^2\left\{\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right. + 4H^2O.$$

Ce sel, chauffé à 100-150° dans le vide, perd $3H^2O$; à une température plus élevée, il paraît se comporter comme l'hydrate d'oxyde, en perdant encore 1 molécule d'eau. A une température élevée, il attaque fortement le verre, sans perdre d'hydrogène sulfuré.

8. Berzélius admettait que le sulfhydrate de sulfure de potassium n'éprouve pas de décomposition lorsqu'on fait bouillir sa dissolution aqueuse; l'auteur trouve au contraire que cette solution perd ainsi peu à peu de l'hydrogène sulfuré, et il admet la possibilité de transformer ainsi le sulfhydrate de sulfure en monosulfure et même la transformation de ce dernier en hydrate :

$$2KHS = K^2S + H^2S; \quad K^2S + 2H^2O = 2KHO + H^2S$$
$$\text{ou } KHS + H^2O = KHO + H^2S.$$

9. Il est difficile d'obtenir des solutions concentrées de sulfhydrate de sulfure de potassium tout-à-fait saturées d'hydrogène sulfuré. Ces solutions donnent, par la concentration dans le vide ou par un fort refroidissement, des cristaux paraissant rhomboédriques, très-hygroscopiques, ayant pour composition $K^2H^2S^2 + H^2O$, qui perdent à 175-200° l'eau de cristallisation qu'ils renferment; à une température plus élevée, ils fondent en un liquide jaune limpide.

10. Les polysulfures alcalins qui se produisent le plus facilement par voie humide, sont les tétrasulfures.

11. Le *tétrasulfure de potassium* peut former deux hydrates. Cristallisé de sa solution concentrée, évaporée dans le vide, il se présente en masses cristallines, formées de lamelles d'un jaune-orangé, très-déliquescentes et renfermant $2H^2O$. Lorsqu'on ajoute de l'alcool à 90 p. $^0/_0$ à sa solution concentrée, il s'en sépare avec $8H^2O$ à l'état d'une huile d'un rouge brunâtre. (La solution de protosulfure donne la même combinaison.) Cette huile, traitée par l'alcool absolu, lui cède de l'eau

et fournit des cristaux prismatiques, renfermant très-probablement la même quantité d'eau que les cristaux précédents.

12. Le *tétrasulfure de sodium* se sépare de sa solution aqueuse, mais difficilement, en masses cristallines mamelonnées; on l'obtient plus facilement en ajoutant de l'alcool absolu à sa solution aqueuse évaporée jusqu'à consistance de sirop. Ces cristaux, très-déliquescents, renferment 6 molécules d'eau; ils en perdent 4 p. °/₀ à 125°. Ils sont très-solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool absolu. Ce corps se précipite à l'état cristallisé, par une addition d'éther à sa solution alcoolique.

13. Tous les tétrasulfures cristallisés (aussi ceux des terres alcalines) donnent d'abord, lorsqu'on les calcine, de l'hydrogène sulfuré, par suite de l'action de l'eau qu'ils renferment, du soufre libre, du sulfite et de l'hyposulfite, puis, par une calcination plus forte, ceux-ci se transforment en sulfate et sulfure. Les monosulfures alcalins, préparés par voie humide, au contraire, ne donnent pas d'hydrogène sulfuré lorsqu'on les calcine.

14. Il est difficile d'obtenir, par voie humide, des pentasulfures purs; en effet, par l'ébullition prolongée de la solution avec un excès de soufre, nécessaire pour produire le pentasulfure, une partie de ce composé se détruit en donnant de l'hyposulfite et de l'hydrogène sulfuré. Au reste, ce produit saturé de soufre paraît pouvoir se faire à froid, mais très-lentement.

15. Le cinquième atome de soufre dans les pentasulfures est retenu moins énergiquement que les quatre autres, car, lorsque l'on ajoute de l'alcool à leur solution, ce n'est pas du pentasulfure mais bien du tétrasulfure qui se sépare; le soufre ainsi mis en liberté se combine avec un excès de pentasulfure pour former un composé encore plus sulfuré, soluble dans l'alcool.

16. Il n'est pas encore prouvé que la masse mamelonnée d'un jaune-orangé, à structure fibreuse, qui se dépose d'une solution de pentasulfure évaporée dans le vide, soit une combinaison définie au lieu d'un simple mélange de tétrasulfure à $6H^2O$ et de soufre.

Sur l'amalgame de thallium, par **M. J. REGNAULD** (1).

Le thallium appartient au groupe des métaux qui se combinent directement au mercure. Dès que le contact est établi entre ces deux métaux, le thallium se désagrége ou se liquéfie suivant les propor-

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 611 (1867).

tions respectives des deux corps. La combinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

On a observé la variation de température dans deux circonstances destinées à prévenir l'oxydation.

1° Les deux métaux amenés à une même température sont rapidement mélangés en présence de l'hydrogène sec;

2° La même opération a été exécutée sous une mince couche d'eau pure, privée d'air par une ébullition prolongée.

Le thallium pur est électropositif par rapport au thallium amalgamé.

L'amalgame de thallium fournit une nouvelle preuve à l'appui de la proposition suivante : Toutes les fois qu'un métal est allié au mercure, la place qu'il occupe dans l'échelle des affinités subit une modification que peut faire prévoir le phénomène thermique observé au moment de la combinaison. S'il y a dégagement de chaleur (c'est le cas constaté pour le potassium, le sodium, le cadmium et le thallium), le métal amalgamé devient électronégatif par rapport au métal pur.

Les sels de thallium sont décomposés par le zinc qui met le thallium en liberté; le cadmium possède le même pouvoir.

Sur l'indium, par M. Th. RICHTER (1).

L'indium se trouve spécialement dans les blendes de Freiberg; on en rencontre cependant dans d'autres blendes. L'indium distille avec le zinc. 100 kilogrammes de blende de Freiberg contiennent 25 à 30 grammes d'indium.

Pour extraire ce métal, on dissout le zinc obtenu dans l'acide sulfurique; le résidu, qui contient encore du zinc, renferme l'indium et divers autres métaux (fer, manganèse, cuivre, étain, plomb). On dissout ce résidu dans l'acide azotique; on évapore la solution avec de l'acide sulfurique et l'on fait passer dans la solution étendue et faiblement acide, un courant d'hydrogène sulfuré, qui précipite presque complétement l'indium avec le cadmium et le cuivre.

On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, on précipite la solution par l'ammoniaque et on répète ce traitement jusqu'à ce que tout le cadmium et le zinc soient séparés de l'indium. En dernier lieu, on sépare les petites quantités de fer qui restent encore mélangées à l'indium par une précipitation partielle à l'aide de l'ammoniaque et du carbonate de soude.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 827 (1867).

On réduit par l'hydrogène ou par le gaz de l'éclairage l'oxyde d'indium desséché et placé dans un creuset de porcelaine, et l'on fond le métal sous une couche de cyanure de potassium.

L'indium obtenu a la couleur du platine. Il est extrêmement ductile et mou. Sa densité à 20° est 7,15. Son équivalent rapporté à l'hydrogène est 35,9.

L'oxyde hydraté est complétement précipité de ses dissolutions par la potasse et l'ammoniaque. La présence de l'acide tartrique s'oppose à cette précipitation.

L'oxyde chaud est d'un brun foncé, et lorsqu'il est refroidi, il devient d'un jaune paille. L'hydrogène sulfuré précipite extrêmement peu d'indium d'une solution de ce métal dans les acides concentrés; l'indium est en grande partie précipité par ce réactif dans les solutions peu acides; enfin la précipitation est complète dans l'acide acétique.

Le sulfure d'indium a la belle couleur jaune du sulfure de cadmium.

Les sels de ce métal sont incolores; le chlorure est en lames cristallines incolores, volatiles, très-avides d'eau.

Le spectre de l'indium, qui a conduit à la découverte du métal, offre deux raies: l'une intense d'un bleu foncé, l'autre plus faible dans la région du violet.

Sur le poids atomique du tantale et sur la composition de ses combinaisons, par M. R. HERMANN (1).

Berzélius avait adopté pour le poids atomique du tantale le nombre 1153,7 déduit de la composition du chlorure de tantale qu'il représentait par la formule Ta^2Cl^3; l'auteur, adoptant la même formule, est arrivé au nombre bien différent 645,0. H. Rose, représentant le chlorure de tantale (2) par $TaCl^2$, a adopté le nombre 860; enfin M. Marignac a fixé récemment ce nombre à 1140,6, en représentant le chlorure par

$$Ta^2Cl^5.$$

La formule adoptée par Berzélius pour le chlorure de tantale répondait le mieux, suivant M. Hermann, aux analogies, car elle correspond aux acides niobeux et ilméneux, mais la formule $TaCl^2$ s'accorde parfaitement avec la densité de vapeur (3). Enfin M. Marignac basait sa for-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. c, p. 385 (1867), n° 7.

(2) On sait aujourd'hui que ce chlorure contenait du chlorure de niobium F. L.

(3) Voir la note plus bas.

mule $TaCl^5$ sur l'isomorphisme des combinaisons du tantale avec celles du niobium et s'appuyait notamment sur la composition des fluoniobates qu'il représente par la formule $2KFl,Nb^2Fl^5$. Or M. Hermann assigne à cette combinaison la formule $2KFl,Nb^2Fl^3 + 2HFl$ qu'il établit par la perte de poids que le corps subit à 80° et qui correspond exactement à 2HFl. Mais ce qui s'oppose le plus à l'adoption de la formule de M. Marignac, suivant l'auteur, c'est la densité de vapeur du chlorure qui, d'après la formule Ta^2Cl^5 devrait être 12,42, tandis que d'après les recherches de M. H. Deville, elle est égale à 9,6 (1), et celle du chlorure de niobium à 10,9, nombres qui correspondent aux formules

$$TaCl^2 \text{ et } NbCl^2.$$

D'après cette formule, le poids atomique du tantale est égal à 860; tel est aussi le poids trouvé par l'auteur et par H. Rose, nombre qui est la moyenne entre les déterminations de Berzélius (866,5) et de M. Marignac (842,9) si l'on rapporte leurs chiffres à la formule $TaCl^2$. D'après ces considérations, l'acide tantalique serait TaO^2, l'oxyde de tantale Ta^2O^3. L'auteur décrit ensuite quelques tantalates, dont plusieurs sont nouveaux. En fondant l'acide tantalique avec un excès de potasse, reprenant par l'eau, précipitant par l'alcool et desséchant à la température ordinaire, on obtient $KO,2TaO^2 + 6HO$. En fondant l'acide tantalique avec un excès de soude, reprenant par l'eau bouillante et faisant cristalliser, on obtient des lamelles d'un éclat soyeux, dans lesquelles la quantité d'eau de cristallisation varie avec la température à laquelle le sel s'est déposé. L'auteur a analysé les tantalates

$$2NaO,3TaO^2 + 10HO \text{ et } 2NaO,3TaO^2 + 14HO.$$

Indépendamment du fluotantalate de potassium de M. Marignac,

$$3KFl,4TaFl^2,$$

l'auteur en a obtenu un qui est hydraté et qui renferme 3HO.

En traitant un mélange de fluosilicate et de fluotantalate de potassium par l'eau bouillante, l'auteur a obtenu par le refroidissement de petits prismes minces renfermant :

$$3KFl,4TaFl^2 + 4(KFl,SiFl^2).$$

Les autres combinaisons mentionnées par l'auteur ont été déjà décrites par M. Marignac; l'auteur les présente seulement avec des formules modifiées.

(1) La densité de vapeur trouvée par MM. H. Deville et Troost, avec un échantillon de chlorure de tantale parfaitement purifié par M. Delafontaine, est effectivement égale à 12,5 (voyez l'article suivant) ainsi que nous l'avions déjà annoncé

Sur la constitution des composés chlorés et oxygénés de niobium et de tantale, par MM. **H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE** et **L. TROOST** (1).

Il résulte des travaux de M. Marignac que les deux chlorures de niobium de H. Rose sont : l'un, le chlorure Nb^2Cl^5, et l'autre un oxychlorure $Nb^2O^2Cl^3$.

Les densités de vapeur de ces deux corps concordent avec les idées développées par le savant chimiste de Genève. Il était utile de démontrer par voie synthétique la présence de l'oxygène dans l'oxychlorure; c'est ce que les auteurs de ce travail ont réalisé.

De l'acide niobique placé dans une nacelle de platine a été introduit dans un tube de verre entouré de clinquant et traversé par un courant d'acide carbonique sec.

Du chlorure de niobium Nb^2Cl^5, fusible à 194° et bouillant à 240°, a été volatilisé un grand nombre de fois en passant sur l'acide niobique chauffé au rouge. Celui-ci a presque entièrement disparu et a transformé le chlorure en une matière blanche soyeuse, non fusible, volatile à 400° et présentant tous les caractères de l'oxychlorure de niobium.

La même expérience a été tentée en substituant l'acide tantalique à l'acide niobique et le chlorure de tantale au chlorure de niobium. La nacelle a subi une légère diminution de poids; mais le chlorure a conservé toutes ses propriétés. Le produit volatil, distillé sept fois en passant sur l'acide tantalique, avait pour composition :

	Observé.	Calculé : Ta^2Cl^5.
Tantale	50,9	50,62
Chlore	49,3	49,38
	100,3	100,00.

Le chlorure de tantale obtenu avec de l'acide tantalique est solide, cristallisable, fusible à 211°,3, bouillant à 241°,6 sous la pression de 753 millimètres. Il est d'un jaune pâle, et s'altère rapidement à l'air en

dans une note insérée au *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 120 (1866). A l'époque où M. H. Deville avait indiqué une densité notablement plus faible pour le chlorure de tantale, on ignorait l'association de l'acide niobique avec l'acide tantalique et les moyens de les séparer. L'équivalent du tantale et la formule du chlorure de tantale Ta^2Cl^5, admis par M. Marignac, se trouvent donc parfaitement justifiés par les déterminations de MM. H. Deville et Troost sur la densité de vapeur du chlorure de tantale précité. F. L.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 294 (1867).

donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide tantalique. Son analyse a donné :

	Observé.	Calculé : Ta^2Cl^5.
Tantale	51,25	50,62
Chlore	48,75	49,38
	100,00	100,00

Sa densité de vapeur, prise en chauffant le ballon dans la vapeur de mercure à 360°, a donné le nombre 12,8 ; la densité calculée avec la formule Ta^2Cl^5 est 12,5 (Ta = 182).

En tenant compte du résidu d'acide tantalique trouvé au fond du ballon, cette densité confirme d'une manière complète la formule Ta^2Cl^5 admise par M. de Marignac et l'équivalent 182 (H = 1) qu'il a déterminé par ses analyses (1).

Si l'on traite par la potasse liquide la matière restée dans le ballon on n'obtient jamais la dissolution complète dans l'alcali.

La densité de l'acide tantalique, obtenu par la décomposition de ce chlorure de tantale par l'eau ammoniacale, et calciné au rouge sombre, est 7,35.

Faits pour servir à l'histoire du tungstène, par **M. ZETTNOW** (2).
— Suite (3). —

L'auteur décrit une série de tungstates nouveaux ou déjà connus. Il a préparé 3 tungstates de potasse. En fondant ensemble équivalents égaux de carbonate de potasse et d'acide tungstique, la masse fondue se réduit par le refroidissement en une farine blanche qui est le tungstate KO,WO^3. Le sel $3KO,7WO^3 + 6\ aq$, déjà décrit par M. Scheibler, s'obtient en faisant évaporer lentement une solution de tungstate neutre dans laquelle on a fait dissoudre de l'acide tungstique ; le même sel avec 8 *aq.* s'obtient lorsqu'on ajoute un excès d'azotate de potasse à une solution de tungstate de soude $3NaO,7WO^3 + 16\ aq$. Le tungstate de soude neutre cristallise avec 2 *aq*. L'auteur décrit un nouveau tungstate de baryte, qu'il obtient en ajoutant du chlorure de barium à une solution de sel de soude $3NaO,7WO^3$ préalablement traitée par l'acide acétique jusqu'à ce qu'elle ne précipitât plus par l'acide chlorhydrique. Le sel de baryte ainsi formé est un précipité volumineux qui renferme $2(BaO,WO^3) + 5\ aq$. Si à la solution du même tungstate

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 118 (1866).

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXX, p. 634. p. 240. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 385.

(3) Voyez dans ce volume, p. 37.

de soude on ajoute de l'acide phosphorique jusqu'à ce qu'elle ne précipite plus par l'acide chlorhydrique, puis de l'acide chlorhydrique et du chlorure de baryum, il se forme un précipité $BaO,8WO^3 + 8\ aq$.

Les observations de l'auteur sur les tungstates de strontiane, de manganèse et de fer confirment les recherches de MM. Geuther et Forsberg. Ces derniers décrivent en outre 6 tungstates doubles obtenus en fondant du tungstate et du chlorure de sodium avec des quantités variables de chlorures manganeux et ferreux; l'auteur n'en a obtenu que deux. $MnO,WO^3 + 4(FeO,WO^3)$ est l'une des combinaisons précédemment décrites, mais, au lieu des 5 autres, il a toujours obtenu le tungstate double $MnO,WO^3 + FeO,WO^3$.

En fondant du tungstate de plomb amorphe avec du tungstate de soude, l'auteur a obtenu une poudre cristalline formée de tungstate de plomb. En fondant 1 p. de tungstate de soude avec 3 p. de chlorure stanneux, il a obtenu une poudre brillante brune formée sans doute de tungstate stanneux.

Lorsque l'on fond équivalents égaux de sulfate de cuivre anhydre et de tungstate de soude et qu'on reprend par l'eau, celle-ci laisse une poudre brune insoluble qui renferme $2(CuO,WO^3) + Cu^2O,WO^3$. L'auteur a également préparé le tungstate d'argent cristallisé en fondant le tungstate d'argent précipité et amorphe; par le refroidissement de la masse, il s'y forme des cavernes renfermant des cristaux quadrangulaires.

Pour préparer les métatungstates, le mieux est de partir de la combinaison barytique qui cristallise facilement et qui s'obtient en grande quantité par la méthode de M. Scheibler; ou bien on ajoute du chlorure de baryum à une solution de tungstate de soude additionnée d'acide phosphorique ou de phosphate de soude et d'acide chlorhydrique (42 parties de tungstate de soude, 15 parties de phosphate de soude cristallisé de commerce, 15 parties d'acide chlorhydrique à 1,12 de densité, 9 parties de chlorure de baryum, ajoutées à chaud). On filtre et on fait cristalliser.

L'auteur a obtenu la combinaison $NaO,WO^3 + W^2O^5$, décrite par M. Woehler, en soumettant à l'électrolyse le tungstate acide de soude fondu. Quant à la combinaison de M. Scheibler $NaO,WO^3 + 2W^2O^5$, il l'obtient en plongeant une lame de fer dans le même tungstate fondu; il se forme des cristaux bleus autour de la tige de fer.

L'auteur a préparé une nouvelle combinaison oxygénée de tungstène en faisant passer un courant électrique dans le tungstate acide de potasse fondu. Cette combinaison forme des cristaux brillants

rouges, de 1 centim. de longueur sur un millim. d'épaisseur; elle renferme $KO,WO^3,4WO^2$, comme l'a constaté l'auteur; c'est en déterminant la perte d'oxygène par la calcination, qu'il a reconnu que ce composé renferme le terme WO^2 et non W^2O^5.

Sur les sulfocyanures de mercure, par **M. J. PHILIPP** (1).

Le sulfocyanure mercurique $HgC^2Az^2S^2$, qu'on obtient en précipitant l'azotate mercurique par le sulfocyanure de potassium, se décompose partiellement à la lumière en donnant du sulfocyanure mercureux. Il cristallise dans l'eau bouillante, en lamelles nacrées, qui se forment aussi lorsqu'on fait bouillir l'oxyde de mercure avec l'acide sulfocyanhydrique. On connaît l'action de la chaleur sur ce sel.

Sulfocyanure mercurico-potassique $KHg(CAzS)^3$. — S'obtient en dissolvant à chaud le sel précédent dans le sulfocyanure de potassium et laissant refroidir; il se dépose en petits cristaux jaunes. Une grande quantité d'eau froide le décompose.

Cyanure mercurique et sulfocyanure de potassium.

$$K(CAzS),Hg(CAz)^2 + 2aq.$$

Se dépose à l'état de bouillie cristalline lorsqu'on évapore les solutions mélangées de ces deux sels.

Iodure mercurique et sulfocyanure de potassium $HI^2, + 2K(CAzS) + 2aq$. Le premier de ces deux sels se dissout facilement dans le second et la solution donne, par l'évaporation, le sel double coloré en jaune et déliquescent. Un excès d'eau décompose ce sel, à moins qu'il n'y ait excès de sulfocyanure en présence.

Le *chlorure et le bromure mercuriques* donnent, avec le sulfocyanure de potassium, du bromure et du chlorure de potassium, puis du sulfocyanure mercurico-potassique; notamment, si l'on fait agir KCl sur le sulfocyanure mercurique, il se forme une certaine quantité de chlorure mercurique. Il suit de là que les sels oxygénés de mercure réagissent par double décomposition sur le sulfocyanure de potassium, que le cyanure et l'iodure s'y combinent, et que le chlorure et le bromure ont une action intermédiaire. Le fluorure de mercure se combine comme les sels de ce métal.

M. Claus a décrit comme un sulfocyanure basique le précipité que forme l'ammoniaque dans le sulfocyanure mercurico-potassique.

(1) *Monatsberichte der preussischen Akad. zu Berlin.* Avril 1867. — *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 180 (1867), n° 11.

Ce sel détone par la chaleur. Son analyse conduit à la formule :

$$Az\left\{\begin{matrix}H^2\\Hg\end{matrix}\right.(CAzS),HgO.$$

Il se colore en gris à la lumière.

Sulfocyanure mercureux. — D'après M. Hermès, ce sel n'existerait pas (1); c'est là une erreur; en effet, ce sel a déjà été obtenu par M. Claus. La tendance du sulfocyanure mercurique à s'unir au sulfocyanure de potassium provoque la séparation du mercure, lorsqu'on précipite une solution d'azotate mercureux. Il faut employer ce sel en grand excès et en solution acide étendue; le précipité qu'y produit alors le sulfocyanure de potassium est blanc, insoluble dans l'eau, noircissant par la potasse; le sulfocyanure de potassium le dissout en mettant du mercure en liberté ; il renferme $Hg^2(CAz)S^2$. Le sulfocyanure mercurique et l'azotate mercureux, en solutions acides, se décomposent mutuellement en sulfocyanure mercureux blanc et insoluble et en azotate mercurique :

$$Hg(CAzS)^2 + Hg^2(AzO^3)^2 = Hg^2(CAzS)^2 + Hg(AzO^3)^2.$$

Sur les combinaisons du chlorure de platine et du chlorure d'or, par M. R. WEBER (2).

Lorsqu'on dissout le platine dans l'eau régale, il se forme quelquefois, comme l'ont observé Rogers et Bayé, une combinaison jaune; celle-ci se précipite, par l'addition d'acide azotique fumant, à l'état d'un précipité jaune qui, séparé du liquide qui le surnage et desséché sur une plaque de porcelaine dégourdie, en présence d'acide sulfurique, forme une poudre jaune, brunâtre, déliquescente, se dissolvant dans l'eau avec production de vapeurs rutilantes : cette combinaison renferme $PtCl^2 + AzO^2Cl + HO$. Traitée par la potasse, elle ne donne pas de bioxyde d'azote; mais la solution, ajoutée à une solution acide d'iodure de potassium, met de l'iode en liberté. L'auteur a également analysé des cristaux de chlorure de platine traité par de l'acide chlorhydrique dans le but de le débarrasser des composés nitrés ; ces cristaux renfermaient $PtCl^2 + HCl + 6HO$ et correspondaient par conséquent au chloroplatinate de sodium $PtCl^2 + NaCl + 6HO$. Il a de même obtenu une combinaison chlorhydrique de chlorure d'or renfermant $AuCl^3 + HCl + HO$.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 156 (1867).

(2) *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin* (1867), p. 77. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 382.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur l'æschynite, par M. C. MARIGNAC (1).

M. Marignac a opéré sur quelques cristaux qui lui avaient été donnés par MM. Plantamour et Delafontaine.

Ces cristaux réduits en petits fragments ont été triés à la loupe pour éliminer quelques parcelles de gangue, puis réduits en poudre fine; la couleur de cette poudre est d'un gris brunâtre; la densité est de 5,23.

Desséchée à 100°, elle perd 9 p. % de son poids lorsqu'on la chauffe au rouge sombre, en prenant une teinte plus claire; en chauffant au rouge vif, il y a ignition et perte nouvelle d'eau de 1,05 à 1,1 p. %; la poudre a pris une couleur de rouille.

La méthode d'analyse suivie par l'auteur consiste à fondre le minéral avec deux fois son poids de fluorhydrate de fluorure de potassium; la matière refroidie est traitée à l'ébullition avec de l'eau aiguisée d'acide fluorhydrique qui dissout les acides métalliques et laisse les bases à l'état de fluorures insolubles; il reste aussi un fluorure double de fer et de potassium très-peu soluble qu'il serait superflu de chercher à faire passer en totalité dans les eaux de lavage.

Les fluorures terreux sont convertis en sulfates; l'excès d'acide sulfurique est chassé; le résidu se dissout complètement dans l'eau. On traite par l'ammoniaque qui précipite toutes les bases excepté la chaux (la dissolution ne contenant point de magnésie). Celle-ci est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque. Le précipité fourni par l'ammoniaque est dissous dans l'acide chlorhydrique, évaporé pour chasser l'excès d'acide; la dissolution étendue d'eau est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque. On calcine les oxalates terreux et on pèse.

Le mélange de terres est fondu avec du bisulfate de potasse, redissous dans l'eau qu'on sature par du sulfate neutre de potasse; on lave le précipité obtenu avec une solution saturée du même sel. L'yttria qui reste en dissolution est précipitée par la potasse.

Les sulfates doubles sont dissous dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; on évapore à sec; le résidu est redissous dans l'eau et bouilli avec de l'hyposulfite de soude pour précipiter la thorine; enfin dans la liqueur filtrée on précipite les oxydes de cérium, de lanthane et de didyme par l'ébullition avec la potasse caustique.

(1) *Archives des sciences de la bibliothèque universelle de Genève.* Août 1867.

Ces trois derniers oxydes ont été dosés simultanément; on a seulement déterminé approximativement la proportion d'oxyde de cérium contenue dans le mélange, en traitant par l'acide azotique étendu.

Quant aux fluosels métalliques, on a évaporé leur dissolution à siccité. La masse desséchée, exempte d'acide fluorhydrique en excès, a été reprise par l'eau bouillante; il n'est resté qu'un très-faible résidu de fluorure double de fer et de potassium excessivement peu soluble qu'on a traité à part en transformant en sulfates et précipitant l'oxyde de fer par l'ammoniaque.

Dans la solution aqueuse des fluosels, on a fait passer un courant d'acide sulfhydrique qui a précipité un peu de sulfure d'étain que l'on a grillé.

La liqueur filtrée a été évaporée à sec avec de l'acide sulfurique; le résidu a été bouilli avec de l'eau et de l'acide sulfureux (pour faciliter la dissolution du fer). La presque totalité des acides métalliques demeure insoluble. Pour avoir la petite quantité d'acides métalliques entrés en dissolution, on neutralise par l'ammoniaque et on ajoute de l'hyposulfite de soude.

Au moyen d'un courant de chlore on suroxyde ensuite un peu de fer que l'on précipite par l'ammoniaque.

Voici les résultats obtenus; ils diffèrent de ceux indiqués par M. Hermann :

Acides niobique et titanique	51,45
Acide stannique	0,18
Thorine	15,75
Protoxyde de cérium	18,49
Oxydes de lanthane et de didyme	5,60
Yttria	1,12
Oxyde ferreux	3,17
Chaux	2,75
Perte	1,07
	99,58

M. Hermann n'a indiqué dans ses analyses d'æschynite que 47,3 d'acides métalliques.

La densité des acides métalliques obtenus était de 4,265, ce qui a confirmé M. Marignac dans son opinion que c'était bien un mélange d'acide niobique et d'acide titanique.

Par la fusion avec le carbonate de soude, reprenant par l'eau et traitant la liqueur filtrée par l'ébullition avec l'acide sulfurique, on a obtenu :

	I	II
Acide niobique	55,6	56,3
d'où TiO^2	44,4	43,7

Par la méthode dont il est fait mention plus bas (p. 183), c'est-à-dire en fondant avec du fluorhydrate de fluorure de potassium, dissolvant dans l'acide chlorhydrique à 1,015 de densité, réduisant par le zinc et traitant par l'hypermanganate de potasse titré, on a obtenu :

	I	II
Acide niobique	60,2	58,4
Acide titanique	39,8	41,6

L'accord n'est pas trop satisfaisant. L'auteur pense néanmoins que ces résultats rendent vraisemblable le rapport de

$$2Nb^2O^5 : 5TiO^2,$$

qui exigerait 56,96 d'acide niobique et 43,04 d'acide titanique.

L'auteur rappelle qu'antérieurement (1) il avait trouvé, par la cristallisation des fluosels de potasse, pour les rapports de l'acide niobique et de l'acide titanique dans l'euxénite :

Acide niobique	49,4
Acide titanique	43,7
Perte	7,2
	100,0

Il considère comme probable que, dans cette séparation, la perte a dû porter surtout sur l'acide dont le fluosel est le plus soluble, c'est-à-dire sur l'acide niobique, et il croit pouvoir admettre que les proportions relatives d'acide niobique et d'acide titanique sont les mêmes dans l'æschynite et dans l'euxénite. Ces deux minéraux, dont les formes cristallines offrent une grande analogie, ne différeraient que par la nature et les proportions relatives des diverses bases qui se remplacent les unes les autres. Ces deux espèces seraient représentées par la formule :

$$5(RO,TiO^2) + 2(2RO,Nb^2O^5).$$

En terminant, l'auteur rend compte des essais auxquels il a soumis les acides métalliques de l'æschynite pour bien constater leur nature.

Il les a convertis en fluotitanate et fluoxyniobate de potassium cristallisés qu'il a soumis à des cristallisations fractionnées en ayant recours à leur inégale solubilité et a pu extraire ainsi, soit de l'acide titanique, soit de l'acide niobique pur.

L'auteur conclut de toutes ces expériences que les acides de l'æschy-

(1) *Archives des sciences, etc.* Janvier 1866, et *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 117 (1866).

nite, sont, probablement pour la totalité, mais certainement, pour la plus grande partie, de l'acide titanique et de l'acide niobique. Rien ne lui paraît pouvoir y faire admettre l'existence de l'acide d'un nouveau métal *l'ilménium*, ainsi que l'avance encore M. Hermann.

Sur la formation des dolomies et des gypses,
par M. T. STERRY HUNT (1).

La source première de production de tous les carbonates se trouve dans la décomposition des silicates par l'acide carbonique atmosphérique ; c'est ainsi que se forme le carbonate de soude. Ce dernier a décomposé le chlorure de calcium qui existait en forte proportion dans l'Océan primitif. En effet les carbonates de soude précipitent d'abord toute la chaux à l'état de carbonate presque pur, et il ne se forme que plus tard du carbonate de magnésie qui se sépare alors, mélangé ordinairement de carbonate de chaux. Les dépôts de carbonate de magnésie ne peuvent donc se former que dans des bassins restreints, dont les eaux ont été d'abord privées de sels de chaux.

On parvient à produire un carbonate double anhydre de chaux et de magnésie ayant la composition de la dolomie et se dissolvant lentement et intégralement dans l'acide acétique faible, en chauffant doucement à 120 ou 150 degrés, un mélange de carbonate de chaux et de carbonate hydraté de magnésie.

Il est difficile d'obtenir par évaporation, dans les conditions ordinaires, une séparation complète du gypse d'une solution contenant un mélange de sulfate de chaux et de bicarbonate de magnésie, parce que ce dernier se décompose partiellement à l'air et donne un sesqui-carbonate de magnésie qui réagit sur le gypse encore dissous en régénérant du carbonate de chaux et du sulfate de magnésie. Si l'on fait l'opération dans une atmosphère renfermant plusieurs centièmes d'acide carbonique, à côté d'un vase contenant du chlorure de calcium pour absorber l'eau, la décomposition dont il vient d'être question cesse d'avoir lieu; le gypse se sépare en cristaux et le bicarbonate de magnésie reste en dissolution dans l'eau-mère.

Or, comme dans les temps anciens, l'air renfermait beaucoup plus d'acide carbonique qu'à notre époque, on conçoit que les conditions nécessaires à la formation du gypse se trouvaient réalisées, et il est vraisemblable que telle est effectivement l'origine des fortes masses de

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 815 et 837 (1867).

gypse que l'on trouve associées aux dolomies depuis les terrains les plus anciens jusqu'à la période tertiaire.

Un silicate alcalin versé, par petites portions à la fois, dans une solution mixte d'un sel calcaire et d'un sel magnésien, se comporte d'une façon inverse à celle décrite plus haut pour les carbonates alcalins.

La magnésie se précipite à l'état de silicate, tandis que la chaux reste en dissolution. Le silicate de chaux possède, en effet, une certaine solubilité dans l'eau, et sa solution donne, en présence des sels magnésiens solubles, un précipité gélatineux de silicate magnésien qui, après calcination, est difficilement attaquable par les acides. Ainsi c'est le carbonate de chaux qui est le produit normal, tandis qu'inversement le silicate de chaux n'est que le produit exceptionnel. Les observations géologiques confirment ces faits de laboratoire.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Essais sur la séparation de l'acide niobique et de l'acide titanique, par M. C. MARIGNAC (1).

L'acide niobique et l'acide titanique sont associés dans un grand nombre de minéraux, tels que le pyrochlore, l'euxénite, l'æschynite, la polycrase, etc. L'auteur a constaté que cette association est encore plus fréquente qu'on ne le supposait, puisqu'il n'a trouvé aucune variété de columbite qui ne renfermât quelques traces d'acide titanique (2).

On ne connaît malheureusement encore aucune méthode qui permette de séparer complétement ces deux acides ou de déterminer quantitativement leurs proportions relatives lorsqu'ils sont mélangés. La méthode de la fusion avec le bisulfate de potasse suivie d'un traitement soit à l'eau froide (H. Rose), soit à l'eau chaude (M. Hermann), ne réussit pas. On ne fait qu'enrichir en acide niobique la partie insoluble.

Une autre méthode de M. Hermann, fondée sur la solubilité du niobate de soude et l'insolubilité du titanate de la même base, ne fournit pas de résultats satisfaisants.

(1) *Archives des sciences de la bibliothèque universelle de Genève*. Août 1867.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 113 (1866).

M. Marignac, dans un mémoire sur les combinaisons du niobium (1), avait indiqué une nouvelle méthode de séparation fondée sur la différence de solubilité du fluoxyniobate et du fluotitanate de potasse; cette méthode, qui est convenable pour obtenir chaque acide à l'état de pureté, est d'une application longue et presque impossible lorsqu'il s'agit d'opérer sur une faible proportion de matière. L'auteur expose que la recherche d'un procédé plus commode de séparation ou d'analyse présentait pour lui un intérêt tout particulier; en effet il a soutenu que c'était à l'imperfection des méthodes usitées pour la séparation de ces deux acides qu'était due la supposition de l'existence de nouveaux acides métalliques, distincts de l'acide niobique, et en particulier celle de l'existence de l'acide ilménique de M. Hermann. Ce savant ayant publié un nouveau mémoire sur cet acide et quelques-unes de ses combinaisons et signalant surtout l'æschynite comme renfermant presque exclusivement l'acide ilménique avec très-peu d'acide niobique (2), M. Marignac, avant de procéder à une nouvelle analyse de l'æschynite (voyez plus haut page 178), a voulu soumettre à un examen approfondi les méthodes de séparation de l'acide niobique et de l'acide titanique; la plupart des essais n'ont fait, au surplus, que constater l'imperfection de ces méthodes.

Les faits caractéristiques qui distinguent l'acide niobique de l'acide titanique, lorsque chacun de ces acides est exempt de mélange et pur, reposent surtout sur la tendance prépondérante de l'acide niobique à se combiner avec les bases, tandis que ses combinaisons avec les acides sont moins stables que celles de l'acide titanique ; mais, dès que ces acides sont mélangés, ils s'entraînent réciproquement et ne présentent plus les mêmes caractères que lorsqu'ils sont isolés.

Nous ne pouvons suivre l'auteur dans l'exposé de tous les essais auxquels il s'est livré pour contrôler les diverses méthodes de séparation. Nous nous bornerons à citer la méthode qui lui a le mieux réussi pour déterminer avec une assez grande approximation les proportions relatives d'acide titanique et d'acide niobique.

Cette méthode repose, à quelques modifications près, sur le même principe que celle qui a été proposée par M. Pisani pour l'analyse d'un mélange de zircone et d'acide titanique, savoir : la réduction de ce dernier à l'état de sexquioxyde de titane et la détermination de celui-ci au moyen d'une dissolution titrée de permanganate de potasse.

(1) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 115 (1866).
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIX, p. 279 (1866).

Il est à remarquer seulement que l'acide niobique pouvant éprouver une réduction partielle, les résultats ne peuvent être absolument exacts, mais ils peuvent cependant être assez approchés, moyennant certaines précautions.

Ainsi il faut opérer avec des acides préalablement fondus avec du fluorure de potassium, puis redissous dans des proportions convenables d'eau et d'acide chlorhydrique. La présence des fluorures ne s'oppose pas à la réduction de l'acide titanique, mais elle met obstacle à la réduction de l'acide niobique. Si la dissolution chlorhydrique était trop étendue, la réduction de l'acide titanique serait incomplète ; un acide trop concentré, au contraire, amènerait une réduction partielle de l'acide niobique ; on en serait d'ailleurs averti par la teinte brune que prendrait la liqueur.

On chauffe 0gr,5 d'acide métallique avec 1gr,5 de fluorhydrate de fluorure de potassium, modérément d'abord, puis on donne un coup de feu rapide pour produire la fusion; on fait digérer le creuset de platine avec 250c.c. d'acide chlorhydrique étendu à 1,015 de densité (20c.c. ClH pur et concentré pour 230c.c. d'eau). La dissolution est recueillie dans un ballon ; après refroidissement, on y plonge un barreau de zinc distillé; on bouche avec un bouchon muni d'un tube abducteur à gaz et se rendant sur la cuve à eau ; la réduction est complète au bout de 24 heures ; on ouvre le ballon, on extrait le barreau de zinc et on traite la liqueur par la dissolution titrée de permanganate de potasse (3gr,95 de permanganate cristallisé par litre; chaque centimètre cube correspond à 0gr,001 d'oxygène et à 0,010125 acide titanique.)

On jugera du degré de confiance que l'on peut accorder à cette méthode par le tableau suivant, résumant les expériences; on a seulement exclu celles où la coloration brune était manifeste :

Mélange synthéthique		Acide titanique
d'acide niobique.	d'acide titanique.	trouvé.
0,400	0	0,000
0,597	0	0,004
0,490	0	0,005
0,510	0	0,009
0,469	0,074	0,082
0,397	0,116	0,117
0,507	0,132	0,136
0,372	0,237	0,236
0,149	0,299	0,277
0,152	0,418	0,403
0	0,591	0,585
0	0,506	0,495
0	0,500	0,493

L'auteur conseille d'employer l'acide chlorhydrique à 1,01 de densité pour constater la présence d'une petite quantité d'acide titanique dans l'acide niobique et l'acide chlorhydrique à 1,02 de densité pour rechercher une faible quantité d'acide niobique dans l'acide titanique.

Aucune méthode n'a réalisé une séparation complète des deux acides.

M. Marignac n'a pas réussi à déterminer la composition de l'oxyde bleu de niobium résultant de la réduction de la solution chlorhydrique par le zinc, mais il paraît avoir réussi à déterminer la composition de l'oxyde brun. Pour cela il a fait bouillir le fluoxyniobate de potasse en présence de l'acide chlorhydrique concentré et du zinc métallique et il a estimé le volume de la dissolution titrée de permanganate de potasse qui a été décolorée.

Il résulterait de ces expériences que l'oxyde brun de niobium présenterait la composition assez compliquée Nb^3O^5.

Sur un moyen de distinguer les acides citrique et tartrique, par MM. CHAPMANN et H. SMITH (1).

Si l'on ajoute un citrate à une solution très-alcaline de permanganate de potasse et si l'on fait bouillir, la solution devient peu à peu verte et conserve cette coloration lorsqu'on continue à chauffer. Si l'on y ajoute, au contraire, un tartrate, il se dépose constamment du bioxyde de manganèse ; les citrates ne réduisent donc pas les solutions alcalines de permanganate, tandis que les tartrates opèrent très-facilement la réduction.

Recherche de la salicine dans la quinine, par M. E. PARROT (2).

L'auteur s'appuye sur la transformation de la salicine en hydrure de salicyle et sur la coloration violette que produit ce corps avec le chlorure ferrique : on distille 0,5 ou 1gr. de quinine à essayer, avec 2c.c. d'acide sulfurique étendu (1 vol. acide pour 4 vol. d'eau) et 4c.c. d'une solution concentrée de bichromate de potasse et l'on fait bouillir pendant 1 minute. Le liquide distillé se colore en violet plus ou moins foncé, avec le chlorure ferrique, lorsque la quinine renferme de la salicine. Il faut seulement avoir soin qu'il n'y ait pas d'acide sulfurique entraîné dans la distillation. On peut ainsi, d'après l'auteur, recon-

(1) *Laboratory*, 20 avril 1867. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 413.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. V, p. 285. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 447.

naître la présence de 1/2 pour °/₀ de salicine, tandis que par la coloration rouge que produit la salicine avec l'acide sulfurique, on n'en peut reconnaître que 3 p. °/₀.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les isomèries des hydrocarbures G^4H^8 et G^4H^{10}, par M. A. BOUTLEROW (1).

Triméthyle-carbinol (*isobutylalcool*) $G(GH^3)^3,OH$.—Cet alcool se forme par l'action du chlorure d'acétyle sur le zinc-méthyle (2). Pour cela on fait tomber goutte à goutte, très-lentement, 100 grammes de chlorure d'acétyle dans 250 grammes de zinc-méthyle convenablement refroidi; lorsque la réaction est terminée, on abandonne encore le mélange à lui-même pendant quelques jours, en l'entourant d'eau froide, puis on ajoute de l'eau au produit de la réaction, on distille le triméthylcarbinol et on verse de l'eau dans le produit distillé tant qu'il s'y produit un trouble dû à la séparation d'un corps insoluble, dont on se débarrasse en jetant le liquide sur un filtre mouillé. En ajoutant de la potasse à la liqueur aqueuse filtrée, on en sépare le triméthylcarbinol et on le dessèche au-dessus du chlorure de calcium. On obtient ainsi 70 à 80 grammes de cette substance qui offre des cristaux transparents, ayant quelquefois 1 centimètre de long.

Iodure de triméthyle-carbinyle $G(GH^3)^3I$.—On l'obtient en faisant passer un courant d'acide iodhydrique dans le triméthylcarbinol, ou en traitant celui-ci par une solution concentrée de cet acide. C'est un liquide dense, insoluble dans l'eau, d'une odeur rappelant le pétrole. Il bout à 98-99°, mais se décompose partiellement en IH et en butylène; une solution de potasse dans l'alcool absolu produit la même décomposition, mais une solution de potasse dans l'alcool faible en sépare du triméthylcarbinol; il en est de même de l'oxyde d'argent humide, tandis que l'oxyde d'argent sec le décompose avec une sorte d'explosion. On voit que le triméthylcarbinol a beaucoup d'analogie avec l'hydrate d'amylène.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 361.

(2) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 106 (1864), et t. V, p. 17 (1866).

Acétate de triméthyle-carbinyle $C^6H^{12}O^2$. — Il se forme par la réaction de l'iodure précédent sur l'acétate d'argent mélangé d'acide acétique cristallisable; il se forme en même temps un peu de butylène; c'est un liquide d'une odeur aromatique rappelant à la fois la menthe et l'acide acétique; il est moins dense que l'eau et y est un peu soluble. Il bout à 96°. Chauffé à 100° avec de l'eau de baryte, il donne de l'acétate de baryte et du triméthyle-carbinol.

Triméthyleforméne $C(CH^3)^3H$. — D'après l'auteur, il ne peut exister que deux isomères ayant pour formule C^4H^{10}; l'un est le

$$\textit{diéthyle}\left\{\begin{matrix} CH^2(CH^3) \\ CH^2(CH^3) \end{matrix}\right.$$

qui appartient, ainsi que l'a fait voir M. Schœyen, à la série butylique; l'autre est le triméthyle-formène dérivé du triméthyle-carbinol. Si l'on traite l'iodure de cet alcool par du zinc grenaillé, placé sous une couche d'eau, il se produit, au bout de quelque temps, une réaction qu'il faut calmer en refroidissant le mélange; cette réaction a lieu suivant l'équation :

$$2C^4H^9I + Zn = C^4H^{10} + C^4H^8 + ZnI^2.$$

Il se forme en même temps une petite quantité d'un liquide oléagineux, probablement un polymère du butylène; on fait passer ce mélange gazeux dans du brome, puis dans de la potasse, et l'on recueille ainsi du triméthyle-formène pur C^4H^{10}. Pour comparer ce gaz au diéthyle, l'auteur les a soumis à la compression dans l'appareil d'Œrstedt (piézomètre) à la température de 18°; il a trouvé que le diéthyle se condense beaucoup plus facilement. D'un autre côté, en opérant par refroidissement, l'auteur a trouvé que sous une pression de 747 millimètres le triméthyle-formène ne se liquéfie qu'à — 17°, tandis que le diéthyle, sous la pression de 765 millimètres, se liquéfie à + 1°. M. Frankland qui a indiqué — 18° pour ce dernier gaz, a probablement opéré sur un produit impur. Il paraît résulter de là que plus une molécule renferme de radicaux d'alcools, plus elle est condensable; ainsi le triméthyle-carbinol (alcool butylique tertiaire) bout à une température plus basse que l'alcool butylique de fermentation.

Le brome agit plus facilement sur le triméthyle-formène que sur le diéthyle, mais dans les deux cas la substitution est complexe. Avec le chlore on arrive à des résultats plus rigoureux. 10 volumes de chacun de ces gaz, traités par 9 volumes de chlore, au soleil, se combinent et donnent un produit oléagineux renfermant, dans les deux cas,

$$C^4H^8Cl^2;$$

celui qui résulte du triméthyle-formène est *plus léger* que l'eau ; chauffé à 100°, dans des tubes scellés, avec de l'eau, il donne du triméthyle-carbinol. Le produit de substitution du diéthyle, au contraire, est *plus dense* que l'eau, et traité par l'eau, ne donne pas d'alcool butylique. L'auteur représente l'action du chlore sur ces deux hydrocarbures par les équations :

$$ƉH(ƉH^3)^3 + Cl^2 = ƉCl(ƉH^3)^3 + HCl,$$

et

$$\left.\begin{matrix} ƉH^3 \\ ƉH^2)^2 \\ ƉH^3 \end{matrix}\right\} + Cl^2 = \begin{matrix} ƉH^3 \\ (ƉH^2)^2 \\ ƉH^2Cl \end{matrix} + HCl.$$

L'eau en agissant sur le premier de ces produits chlorés, le transforme en triméthyle-carbinol

$$ƉCl(ƉH^3)^3 + H^2Ɵ = Ɖ(ƉH^3)^3HƟ,$$

tandis que le second devrait donner l'alcool butylique normal

$$\begin{matrix} ƉH^3 \\ (ƉH^2)^2 \\ ƉH^2,ƟH. \end{matrix}$$

Ce serait là le cas d'une isomérie bien constatée et expliquée dans la série $Ɖ^nH^{2n+2}$. L'auteur rappelle cependant que MM. Friedel et Ladenburg ont obtenu un hydrocarbure $Ɖ^7H^{16}$ isomère de l'hydrure d'heptyle (1).

Pseudobutylène $Ɖ\left\{\begin{matrix}(ƉH^3)^2\\ƉH^2\end{matrix}\right.$. On a vu que le triméthyle-carbinol donne très-facilement du butylène. Celui-ci diffère du butylène obtenu par la distillation des huiles grasses ou par l'érythrite, et ces deux butylènes sont peut-être eux-mêmes des isomères du butylène obtenu par M. Kolbe au moyen de l'électrolyse de l'acide valérique. D'après l'auteur, il peut exister neuf isomères de la formule $Ɖ^4H^8$.

Pour obtenir le *pseudobutylène*, on traite l'iodure de triméthyle-carbinyle par une solution de potasse dans l'alcool absolu. Le gaz qui se dégage, sous l'influence d'une douce chaleur, a pour composition, après avoir traversé l'eau glacée, $Ɖ^4H^8$; il a une odeur désagréable et brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse. Ce gaz se débarrasse, dans l'eau froide, d'un hydrocarbure liquide, bouillant en partie à 70° et se combinant au brome; c'est probablement un polymère du butylène; la partie qui ne se combine pas au brome bout à 72°, possède une odeur aromatique; c'est de l'éther éthyle-triméthyle-carbiny-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 65 (1867).

lique C^4H^9,C^2H^5,O que l'acide iodhydrique dédouble en iodure d'éthyle (?) et iodure de triméthyle-carbinyle.

Le pseudobutylène est rapidement absorbé par les acides sulfurique et iodhydrique concentrés. Il se condense à 15°, sous une pression de 1/2 atmosphère, et le liquide ainsi obtenu bout à — 7° ou 8°, tandis que le butylène de M. de Luynes bout à + 3°. Le pseudobutylène, traité par IH, donne du triméthyle-carbinol, ce que ne fait pas l'autre butylène. L'acide sulfurique concentré paraît transformer le pseudobutylène en polymères; l'acide étendu de 1/2 volume d'eau le dissout; si l'on étend ensuite d'eau et si l'on distille, il passe du triméthyle-carbinol et si l'on traite celui-ci par SO^4H^2 concentré, il se forme des polymères du butylène. La solution sulfurique de triméthyle-carbinol, étendue d'eau, se colore en violet par l'évaporation.

Le triméthyle-carbinol, traité par l'acide sulfurique étendu, donne aussi du butylène et des polymères; le plus simple de ces composés est identique avec le butylène obtenu par l'action du zinc sur l'iodure de triméthyle-carbinyle.

Pseudopropylcarbinol. — Comme dans l'action de IH sur le pseudobutylène, l'iode se porte sur le carbone non combiné à l'hydrogène, on pouvait prévoir que l'acide hypochloreux donnerait le composé

$$\left\{ \begin{array}{l} CCl(CH^3)^2 \\ CH^2,HO \end{array} \right. ;$$

c'est en effet ce qui a lieu.

L'acide hypochloreux absorbe le butylène; lorsque cette absorption est terminée, on se débarrasse de l'excès de HClO par du bisulfite de soude, et l'on distille; on étend d'eau le liquide distillé et on le filtre pour séparer un produit oléagineux insoluble ($C^4H^8Cl^2$)?; on sature ensuite le liquide filtré par l'azotate de soude et on l'agite avec de l'éther. La solution éthérée étant soumise à l'évaporation, laisse un liquide bouillant à 137°, soluble dans beaucoup d'eau, d'une odeur aromatique et d'une saveur douceâtre et brûlante. Ce corps renferme très-probablement C^4H^9ClO; traité par l'amalgame de sodium, il donne un liquide possédant l'odeur de l'alcool butylique proprement dit et renfermant $C^4H^{10}O$.

Ce *pseudopropylcarbinol* traité par le sodium donne une combinaison cristallisée en aiguilles C^4H^9NaO. Il est énergiquement attaqué par l'acide chromique; le produit de cette réaction étant distillé, donne un liquide oléagineux qui peut se combiner en partie avec le bisulfite de soude pour former des écailles cristallines; cette combinaison renferme de l'*aldéhyde isobutylique*, et la portion qui ne se combine pas au bisulfite

est de *l'isobutyrate de pseudopropylcarbinol*. La combinaison sulfureuse de l'aldéhyde, traitée par la potasse, donne une huile qui a l'odeur du valéral et qui, traitée par l'oxyde d'argent, donne de l'*isobutyrate d'argent* $C^4H^7AgO^2$.

Le pseudopropylcarbinol (alcool isobutylique) a beaucoup d'analogie avec l'alcool butylique de fermentation, et est peut-être identique avec lui.

Sur les polymères du valérylène, par M. E. REBOUL (1).

L'acide sulfurique concentré agit énergiquement sur le valérylène. Il se sépare une huile d'un rouge violacé; on ajoute de l'eau et on lave avec une solution alcaline. L'huile jaune résultant de ce traitement fournit :

1° Un liquide très-mobile, plus léger que l'eau, bouillant vers 176° et insoluble dans l'eau. C'est un hydrate de divalérylène

$$2C^5H^8,H^2O.$$

2° Un liquide oléagineux, d'une densité de 0,862 à 152°, distillant vers 270°. Quoique sa densité de vapeur n'ait pas été déterminée, il n'est pas douteux, vu son point d'ébullition, que ce soit le trivalérylène :

$$(C^5H^8)^3.$$

Si l'on continue à chauffer le liquide qui n'a pas distillé à 280°, le point d'ébullition monte constamment. En arrêtant la distillation à 350°, on obtient dans la cornue un résidu qui se prend en masse semitransparente et qui est un mélange de valérylènes plus condensés.

Avec l'acide sulfurique plus étendu, l'action est la même, mais moins énergique; dans aucun cas il ne se forme ni hydrate de valérylène ni divalérylène.

Le chlorure de zinc, à 160 ou 180°, réagit de la même façon que l'acide sulfurique sur le valérylène.

Sur quelques nouveaux dérivés du valérylène, par M. REBOUL (2).

Chlorhydrates. — Le valérylène ne paraît se combiner que très-lentement à froid avec l'acide chlorhydrique fumant; mais l'union s'opère aisément en chauffant en vase clos à 100°. Au bout de 8 heures, on ouvre le ballon, on lave à l'eau alcaline et on distille. Il passe,

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 419 (1867).
(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 284 (1867).

outre du valérylène non attaqué, du monochlorhydrate bouillant vers 100° et du dichlorhydrate bouillant à 150°

Le monochlorhydrate $C^5H^8 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right.$ est liquide, mobile, insoluble dans l'eau, plus léger qu'elle; il bout vers 100°.

Le dichlorhydrate est liquide, plus dense que l'eau et insoluble dans ce liquide. Sa formule est :

$$C^5H^8 \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ Cl^2 \end{matrix} \right. .$$

Iodhydrates. — L'auteur a traité le valérylène par l'acide iodhydrique fumant. Il n'a isolé à l'état de pureté que le mono-iodhydrate, liquide mobile, plus dense que l'eau, bouillant à 140°. Sa formule est :

$$C^5H^8 \left\{ \begin{matrix} H \\ I \end{matrix} \right. .$$

Acétates de valérylène. — Le dibromhydrate, obtenu antérieurement par l'auteur, a été traité à 100° pendant 8 heures, en vase clos par l'acétate d'argent délayé dans l'éther. Il a obtenu un mélange d'acide acétique et de monoacétate de valérylène passant de 120 à 145°, et un diacétate passant vers 200 ou 210°.

Le mélange d'acide acétique et de monoacétate est lavé avec une solution de carbonate de soude jusqu'à sursaturation de l'acide libre. Il reste du monoacétate qui est un liquide mobile, plus léger que l'eau, d'une odeur agréable d'essence de poires, et bouillant à 135°. Avec la potasse solide il fournit un liquide aromatique, insoluble dans l'eau, bouillant vers 115-120°.

Le diacétate $C^5H^8 \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ (C^2H^3O^2)^2 \end{matrix} \right.$ est un liquide un peu visqueux, insoluble dans l'eau, bouillant vers 205°. La potasse le saponifie en fournissant de l'acétate de potasse et du dihydrate de valérylène.

Sur les carbures d'hydrogène solides extraits du goudron de houille, par M. FRITZSCHE (1).

Le goudron de houille contient plusieurs carbures solides semblables et intimement mélangés. L'auteur annonce qu'il a trouvé un réactif qui donne avec ces corps des réactions aussi caractéristiques que l'hydrogène sulfuré avec les métaux. Grâce à ce réactif, qui résulte de l'action de l'acide azotique sur le carbure $C^{14}H^{10}$, il a reconnu l'exis-

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 1035 (1867).

tence de cinq corps distincts dont le point de fusion est situé entre 180° et 235° (1).

Le corps $C^{14}H^{10}$, le seul qui ait été obtenu à l'état de pureté parfaite, donne avec ce réactif une combinaison d'un beau rouge violet, qui cristallise en tables rhomboïdales. Un second corps, dont le point de fusion est à 236° donne avec ce réactif des tables rectangulaires d'un bleu violacé très-foncé. Avec un troisième, on obtient des tables rectangulaires d'un vert foncé, et avec un quatrième, des prismes aciculaires d'une belle couleur orangée. Il y a enfin un cinquième carbure qui n'a pas encore été complétement séparé du premier et dont la combinaison a une teinte foncée.

Le carbure $Ꞓ^{14}H^{10}$ offre une belle fluorescence qui, dans la lumière réfléchie, le fait paraître coloré en violet très-brillant, surtout quand on fait adhérer ses paillettes aux parois d'un ballon dans lequel on a versé quelques gouttes de benzine.

Ce corps, exposé aux rayons solaires, donne des cristaux d'une substance nouvelle, insoluble dans les dissolvants ordinaires et même inattaquable par les acides azotique et sulfurique concentrés. Cette substance régénère par la fusion le carbure $Ꞓ^{14}H^{10}$.

Si l'on verse sur le corps $Ꞓ^{14}H^{10}$ de l'acide acétique, de manière à faire une pâte peu épaisse, et que l'on ajoute à ce mélange de l'acide azotique goutte à goutte, le carbure se dissout sans le moindre dégagement de vapeurs nitreuses. L'eau précipite un corps résineux de cette solution, et elle est susceptible de fournir plusieurs substances jouissant de propriétés remarquables, suivant qu'on la laisse en repos ou qu'on la porte à une température plus ou moins élevée, avec ou sans addition du corps $Ꞓ^{14}H^{10}$. Il suffit de faire bouillir ces substances avec de l'acide acétique pour provoquer un développement de vapeurs nitreuses. Le réactif dont il a été question plus haut, au contraire, est très-stable, car il supporte une température de 200° sans se décomposer. L'auteur a lieu de croire que c'est un corps trinitré, mais il n'est pas parvenu à en déterminer la composition d'une manière exacte.

Sur les hydrocarbures solides du goudron de houille, par M. FRITZSCHE (2).

L'hydrocarbure $C^{28}H^{10}$ (anthracène) s'obtient très-facilement à l'état de pureté. Il cristallise en général de ses solutions en lames minces

(1) Il est à regretter que l'auteur n'indique pas dans cette note la manière précise de préparer ce réactif. A. R.

(2) *Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg*, 1867. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 289. Mai 1867.

formant des cristaux hexagonaux très-bien formés. Lorsqu'on dépose sur une lame de verre une goutte de sa solution éthérée, elle laisse une tache transparente où l'on reconnaît, à l'aide du microscope, des lamelles hexagonales; cette propriété le distingue nettement d'un autre corps qui en est très-voisin, qui plus soluble dans l'éther, et qui, dans les mêmes circonstance, donne un bourrelet non cristallin. Un mélange de ces deux corps, qui peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions, donne également un bourrelet blanc opaque lorsqu'en en dépose une goutte, en solution éthérée, sur une lame de verre. La solution alcoolique de $C^{28}H^{10}$ le dépose en tables hexagonales ou rhomboïdales bien formées, tandis que l'autre corps s'en sépare en un magma cristallin; il en est de même d'un mélange des deux corps. Lorsque le corps $C^{28}H^{10}$ est encore coloré par de petites quantités de chrysogène (1), sa tendance à la cristallisation n'est pas affaiblie et sa solution alcoolique l'abandonne alors par le refroidissement en cristaux monocliniques.

On l'obtient en cristaux plus volumineux, mais en partie déformés, par l'évaporation lente de sa solution dans la benzine. A l'état de pureté, il est incolore, mais il présente de beaux reflets violets, tandis que la lumière transmise paraît jaunâtre. Pour le débarrasser complétement des traces de chrysogène, il suffit de l'évaporer au soleil; les cristaux alors, de jaunes qu'ils étaient, deviennent incolores.

Le corps $C^{28}H^{10}$ éprouve lui-même d'une manière très-remarquable l'influence de la lumière. Lorsqu'on expose au soleil ses solutions, saturées à froid, il s'en dépose bientôt de petits cristaux microscopiques dont la forme varie avec la nature du dissolvant; avec la benzine, ce sont des tables hexagonales dont deux arêtes opposées sont très-développées, ce qui leur donne l'apparence de prismes aplatis; avec la benzine, ce sont des tables quadrangulaires rhomboïdales. Ces différentes espèces de cristaux possèdent les mêmes caractères, mais diffèrent de ceux du corps $C^{28}H^{10}$; ils sont presque insolubles dans tous les dissolvants, mais ils se transforment de nouveau dans le corps primitif lorsqu'on les chauffe au-dessus du point de fusion de ce dernier. Le corps voisin de $C^{28}H^{10}$, dont il a été question plus haut, se modifie également sous l'influence de la lumière; seulement il ne se sépare pas alors de sa solution à l'état cristallisé, mais il forme une croûte amorphe opaque sur les parois du vase. On peut cependant obtenir aussi cette modification en petits cristaux en faisant bouillir

(1) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 474 (1866).

avec de l'alcool fort et en laissant refroidir la solution bouillante; il s'en dépose alors, mais en très-petite quantité, des lamelles rhomboïdales microscopiques.

Pour obtenir le composé $C^{28}H^{10}$ à l'état de pureté, on le dissout dans la benzine et on le fait cristalliser en répétant cette opération jusqu'à ce que les cristaux présentent les caractères indiqués; pour les débarrasser du chrysogène, on les expose à la lumière, mais il faut avoir soin de faire cesser cette action dès que la décoloration a eu lieu, sans quoi ils seraient toujours mélangés de la modification insoluble. Ce composé est souvent mélangé d'un corps moins fusible; pour l'en débarrasser on le fait bouillir avec une solution alcoolique d'acide picrique dans laquelle ce corps étranger se dissout très-facilement, tandis que $C^{28}H^{10}$ ne se dissout que si l'on emploie une solution d'acide picrique dans la benzine.

Le corps $C^{28}H^{10}$ fond vers 207°. Lorsqu'après l'avoir pulvérisé et mélangé d'acide acétique, on ajoute de l'acide azotique à 1,4 de densité, en ayant soin que le mélange ne s'échauffe pas, il y a coloration jaune et dissolution, sans aucun dégagement de vapeurs nitreuses; la solution est finalement d'un jaune foncé et presque complète, car il ne reste qu'une petite quantité de la modification insoluble de $C^{28}H^{10}$. L'eau précipite de cette solution un corps résineux jaune dont il sera question plus loin. Si l'on abandonne cette solution jaune au repos, il s'y produit un dégagement lent de gaz et il s'en sépare un produit cristallin. Lorsqu'on chauffe cette solution à 50 ou 60°, il s'en dégage des vapeurs nitreuses et il s'en sépare également des produits cristallins; ces produits varient avec le temps pendant lequel on a chauffé la solution et avec la température. Ces produits sont principalement :

1° Un composé incolore, en beaux cristaux appartenant au système monoclinique, soluble dans l'alcool et dans la benzine d'où il se dépose à l'état de cristaux volumineux; traité par l'acide acétique bouillant, il se décompose en donnant des vapeurs rouges. Sa solution alcoolique, traitée par un alcali, fournit des aiguilles jaunes.

2° Des prismes volumineux incolores dont la solution se colore en jaune orangé avec la potasse, par suite de la formation d'un acide dont le sel de potasse cristallise en aiguilles d'un jaune orangé. Lorsqu'on traite la solution de ces cristaux par le gaz ammoniac, il s'en sépare un précipité amorphe d'un rouge foncé.

3° Un corps qui se dépose lentement à froid, aussi bien que par l'ébullition de la solution jaune, et qui jouit de la propriété remarquable de former des combinaisons avec presque tous les hydrocarbures so-

lides du goudron de houille ainsi qu'avec le rétène et l'idrialine; l'auteur ne l'a obtenu qu'en trop petite quantité pour en faire une étude détaillée. Ce corps est très-peu soluble dans les différents dissolvants dont le meilleur est la benzine; il est brun et cristallin. Lorsqu'on ajoute de l'alcool à sa solution dans la benzine, il s'en précipite en lamelles nacrées. Il forme avec le corps $C^{28}H^{10}$ une belle combinaison violette cristallisée en lamelles rhomboïdales, qui, chauffée à 180°, abandonne $C^{28}H^{10}$ qui se volatilise, tandis que le composé nitré reste comme résidu.

Cette combinaison se dédouble également sous l'influence d'une petite quantité de benzine ou par l'action d'un mélange d'acides acétique et azotique qui ne dissout que $C^{28}H^{10}$.

Ce composé nitré forme également une combinaison avec le corps voisin de $C^{28}H^{10}$ (fusible à 190-195°). Cette combinaison est plus foncée et plus rouge que la précédente, et encore moins soluble dans les différents dissolvants. Le corps nitré se combine également avec un troisième hydrocarbure que l'auteur n'a pas encore pu obtenir à l'état de pureté (cette combinaison est verte), ainsi qu'avec un quatrième hydrocarbure; cette dernière combinaison est très-peu soluble et cristallisable en aiguilles d'un jaune orangé.

A part ces nouveaux hydrocarbures, fusibles vers 190°, l'auteur cite un autre corps fusible à 235°; c'est celui qui a été mentionné plus haut, qui se combine facilement avec l'acide picrique, en solution alcoolique. L'acide azotique le colore momentanément en vert foncé. Il se combine aussi avec le composé nitré précédent en formant des lames carrées, d'un bleu foncé.

Enfin, les parties solides du goudron de houille renferment encore un corps fusible vers 100°, donnant avec le même composé nitré une combinaison jaune. Ce composé nitré ne se combine pas à la naphtaline.

Sur l'anthracène de M. Berthelot, par M. FRITZSCHE (1).

Le mémoire de M. Berthelot sur les carbures d'hydrogène, inséré dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. VII, p. 274 (1867), que je viens de recevoir il y a quelques jours seulement, contient plusieurs passages sur l'anthracène, qui m'obligent à faire les observations suivantes :

(1) Mélanges physiques et chimiques tirés du *Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg*, t. XII, p. 152. Août 1867.

M. Berthelot dit d'abord à la page 279 (dans une note) : « Je désigne sous ce nom (d'anthracène) le carbure que M. Anderson a extrait du goudron de houille, que M. Limpricht a préparé avec le toluène chloré, et que j'ai obtenu moi-même dans une foule de réactions; » et puis à la page 288 : « L'anthracène (résultant de la réaction directe du styrolène sur la benzine) offre les propriétés ordinaires; il fournit des lamelles bleues avec le nouveau réactif de M. Fritzsche. »

D'un autre côté, M. Anderson a dit (*Quarterly Journal of the chemical Society of London*, t. xv, p. 47), qu'une comparaison attentive de son anthracène avec le corps que j'ai décrit il y a plusieurs années comme un nouveau carbure d'hydrogène, l'a convaincu, comme moi, que ma substance est véritablement de l'anthracène (1). Je me suis déjà prononcé sur l'inexactitude de cette assertion, dans le rapport présenté à l'Académie le 28 février 1867 (2); mais M. Anderson a néanmoins proclamé l'identité des deux corps, et il s'ensuit que si l'anthracène de M. Berthelot est identique avec celui de M. Anderson, il devrait être également identique avec mon carbure. Pour ce dernier, j'avais établi déjà en 1857 la formule $C^{28}H^{10}$, et c'est cette formule que MM. Anderson et Berthelot adoptent pour leur anthracène.

Je puis cependant déclarer bien positivement que mon carbure $C^{28}H^{10}$ n'est pas identique avec l'anthracène de M. Berthelot, car il fournit avec mon nouveau réactif, non pas les lamelles bleues que M. Berthelot a obtenues avec son anthracène, mais bien des tables rhomboïdales d'un violet-rouge brillant. Cette réaction est tellement caractéristique qu'elle ne peut pas être confondue avec les autres réactions que j'ai décrites; je l'ai montrée moi-même à M. Berthelot dans son laboratoire du Collége de France au commencement de cette année, peu de temps après mon arrivée à Paris. A cette même occasion, j'ai fait voir à M. Berthelot tous les corps dont je parle dans le rapport précité, et je lui ai remis non-seulement ce rapport, mais aussi des échantillons de la plupart de mes corps, parmi lesquels je nommerai seulement le corps $C^{28}H^{10}$, dont le point de fusion est situé vers 235° centigr., ainsi que mon nouveau réactif. Peu de temps après, pendant une autre visite au laboratoire de M. Berthelot, j'ai examiné, à l'aide de mon réactif, un corps que M. Berthelot m'a présenté comme étant de l'anthracène; celui-ci m'a donné immédiatement des cristaux bleus qui

(1) A careful comparison of the two substances made by professor Fritzsche and myself, during a visit he paid to Glascow some time since, satisfied us that his substance really is anthracene.

(2) *Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg*, t. xi, p. 385.

peuvent très-bien être nommés des lamelles; cette réaction est caractéristique pour celle de mes substances dont le point de fusion est à 235° centigr. environ; aussi n'hésitai-je pas à déclarer positivement à M. Berthelot que le corps en question ne peut nullement être identique avec mon corps $C^{28}H^{10}$. Or, comme, d'après l'assertion de M. Berthelot, le point de fusion de ce prétendu anthracène était à 210° centigr. environ, ce corps ne pouvait être, d'après mon intime conviction, qu'un mélange.

Je passe sous silence les autres indications de M. Berthelot sur les réactions que lui a fournies mon réactif avec plusieurs autres carbures, et je ferai seulement observer que mon réactif a été obtenu avec le corps $C^{28}H^{10}$; or, comme M. Berthelot dit qu'il est un dérivé nitré d'un carbure congénère de l'anthracène, il s'ensuit qu'il ne considère pas mon carbure $C^{28}H^{10}$ comme étant de l'anthracène.

Il s'agit maintenant de savoir comment se comportera mon nouveau réactif sur l'anthracène de M. Anderson, ainsi que sur celui de M. Limpricht, et je me suis déjà adressé à ces Messieurs pour leur demander des échantillons. Dès que j'aurai reçu ces derniers, je m'empresserai de communiquer les résultats des expériences auxquelles je me propose de les soumettre.

Transformation des carbures aromatiques en phénols, par M. Ad. WURTZ (1).

L'acide phénylsulfureux et ses congénères sont analogues à l'acide éthylsulfureux. Ils sont très-stables; ainsi ils résistent à l'action prolongée d'un excès de potasse bouillante, tandis que l'acide éthylsulfurique et ses analogues sont facilement attaqués par cette dissolution.

Mais lorsqu'on traite l'acide phénylsulfureux et ses analogues par la potasse en fusion, ils éprouvent un dédoublement semblable; ils donnent un sulfite et l'alcool aromatique correspondant. La réaction ne commence guère au-dessous de 250°. Après le refroidissement, on dissout dans l'eau et on décompose la solution par l'acide chlorhydrique. Il se dégage de l'acide sulfureux; la liqueur acide, surnagée d'une matière huileuse, dans le cas du phénol et du crésol, est agitée, après le refroidissement, avec de l'éther. La liqueur éthérée, décolorée par le charbon animal et filtrée, abandonne, après l'évaporation au bain-marie, l'alcool aromatique.

Le sulfonaphtalate de potasse est décomposé de même par un excès

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 749 (1867).

de potasse à une température élevée, avec formation d'acide sulfureux et d'un corps solide qui est probablement l'alcool naphtylique.

Les faits précédents autorisent-ils à conclure que l'acide sulfobenzolique possède véritablement la constitution d'un acide phénylsulfureux ?

D'abord il se forme par la réduction de l'acide sulfurique au moyen de la benzine :

$$SO^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + C^6H^6 = SO^2\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\OH\end{matrix}\right. + H^2O \text{ (1)}.$$

Sous l'influence de la potasse à une haute température, il donne du sulfite par double décomposition.

Mais comment expliquer sa singulière stabilité ?

Elle ne paraît due qu'à la position du groupe phényle dans la chaîne par rapport à l'atome de soufre dont il est très-rapproché, comme le montre la formule suivante :

$$\begin{matrix}O - C^6H^5\\ | \\ S \\ | \\ O - OK.\end{matrix}$$

Si le phényle était à l'autre bout de la chaîne, à la place du potassium, il est probable qu'il pourrait être enlevé plus facilement par double décomposition.

Il occuperait alors la même position qu'un des groupes éthyliques dans le sulfite d'éthyle :

$$\begin{matrix}O - C^2H^5\\ | \\ S \\ | \\ O - OC^2H^5.\end{matrix}$$

Sur quelques dérivés de la benzine, par **M. A. KEKULÉ** (2).

Les produits engendrés par l'action de l'acide sulfurique sur la benzine et sur le phénol sont envisagés d'ordinaire, le premier comme de de l'acide phénylsulfureux, le second comme de l'acide phénylsulfurique.

L'auteur considère ce corps et tous ceux de formation analogue comme correspondant entièrement aux produits de substitution. Ils renferment un reste d'acide sulfurique tout comme les corps nitrés con-

(1) $C = 12$; $O = 16$; $S = 32$; $H = 1$.

(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 752 (1867).

tiennent un reste de l'acide azotique. Le reste SO^3H renfermant de l'hydrogène basique, les substances qui le contiennent doivent être de véritables acides.

Le sulfhydrate de phényle correspond entièrement au phénol. C'est du phénol dans lequel l'oxygène se trouve remplacé par le soufre,

$$C^6H^5,OH,C^6H^5,SH.$$

Ce remplacement s'opère aisément en soumettant le phénol à l'action du sulfure de phosphore.

La même réaction donne naissance au sulfure de phényle. Ce sulfure de phényle s'obtient encore lorsqu'on soumet à la distillation le phénylsulfure de plomb; enfin le sulfobenzolène se forme par l'oxydation de ce sulfure. Tous ces corps sont identiques avec ceux que fournit la benzine; par conséquent, tous ces corps qui, jusqu'à présent, n'avaient été obtenus qu'avec la benzine, peuvent être obtenus avec le phénol.

L'auteur est parvenu à transformer le sulfhydrate de phényle en phénol, en soumettant les benzolsulfates à l'action de la potasse, comme M. Wurtz l'a réalisé également à la même époque (1).

L'acide phénylsulfurique n'est pas l'analogue de l'acide éthylsulfurique, c'est-à-dire qu'il n'est pas un éther acide de l'alcool phénique. L'hydrogène typique du phénol ne joue aucun rôle dans sa formation, il se retrouve au contraire dans le produit; le reste SO^3H, loin de remplacer cet hydrogène, prend plutôt la place d'un atome d'hydrogène provenant du phényle; c'est un sulfodérivé du phénol,

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3H.\end{matrix}\right.$$

L'acide sulfurique, en réagissant sur le phénol, ne donne pas, comme on l'admet, un acide unique, mais deux acides isomères; aucun d'eux n'est l'acide phénylsulfurique, tous deux sont de vrais sulfacides.

La séparation de ces deux acides ne présente pas de difficulté. Leurs sels diffèrent par la forme, la solubilité et l'eau de cristallisation.

En traitant le sel de potasse de l'un ou de l'autre de ces acides, en présence de la potasse caustique et de l'alcool, par l'iodure d'un radical alcoolique, on remplace l'hydrogène appartenant au groupe OH par ce radical, et l'on obtient ainsi les éthylphénolsulfates et les méthylphénolsulfates. Chaque modification donne un éther correspondant.

(1) La note de M. Kékulé et celle de M. Wurtz, dont l'extrait précède cet article, ont été présentées à l'Académie des sciences dans la même séance du 29 avril 1867. M. Dusart était arrivé à la production du phénol par les mêmes procédés,

L'auteur donne pour seconde preuve de l'exactitude de sa manière de voir, l'action de l'acide sulfurique sur le phénol mononitré. Ce corps jouant le rôle d'acide, donne naissance à un sulfacide bibasique. Cet acide est cristallisable ainsi que ses sels.

Enfin une troisième preuve est tirée de l'action de la potasse en fusion sur les acides phénolsulfuriques.

On a vu plus haut que l'acide benzolsulfurique échange dans ces conditions le groupe SO^3H contre le reste OH de l'eau, et donne ainsi du phénol.

Les sulfacides du phénol présentent la même réaction. Seulement la matière employée contenant déjà le reste OH, le produit renferme deux fois ce même reste et c'est par suite un dérivé bihydroxylé de la benzine qui se forme. L'une des modifications de l'acide phénolmonosulfurique donne naissance à la pyrocatéchine, et l'autre engendre la résorcine :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ SO^3H, \end{matrix} \right. \quad C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH. \end{matrix} \right.$$

Ces deux modifications viennent ainsi se placer dans deux des trois séries des bidérivés de la benzine, et l'on doit par suite les désigner sous les noms : d'acides *phénolparasulfurique* et *phénolmétasulfurique*.

L'auteur pense que cette réaction permettra de préparer, par voie de synthèse, certains dérivés de la benzine jusqu'ici inconnus. L'acide benzobisulfurique donnera l'une des trois modifications de la benzine bihydroxylée, probablement la résorcine. L'acide phénoldisulfurique, de son côté, doit donner une benzine trihydroxylée, la phloroglucine, ou un isomère.

Les dérivés de l'hydroquinone, des acides thiochronique, et euthiochronique doivent donner des résultats analogues.

Faits pour servir à l'histoire des phénols, par M. L. DUSART (1).

La naphtaline peut être facilement transformée en acide disulfonaphtalique. On prend 10 parties de naphtaline, et 25 parties d'acide sulfurique. Par l'action de la chaleur, la dissolution s'opère rapidement, et tout l'hydrocarbure se transforme en acide sulfonaphtalique ; si l'on continue à chauffer, cet acide ne tarde pas à disparaître en

ainsi qu'il résulte de l'ouverture d'un paquet cacheté déposé par ce chimiste le 20 mars 1864. F. L.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 859 (1867). — L'auteur qui a réclamé la priorité de la production du phénol par les procédés décrits dans les articles précédents (*voir la note, page* 199), rend compte maintenant des faits suivants, relatifs aux dérivés de la naphtaline. F. L.

donnant de l'acide disulfonaphtalique. Tant que l'acide sulfonaphtalique n'est pas transformé, la solution acide donne un précipité cristallin par une solution concentrée de carbonate de soude.

Les disulfonaphtalates sont attaqués par la potasse en fusion comme les sulfonaphtalates, avec production de sulfite et de sulfate, et formation d'un corps nouveau qui reste combiné à la potasse; il se sépare par les acides, accompagné d'une quantité variable de matière goudronneuse dont on le débarrasse par une ébullition dans l'eau. Les solutions sont ensuite évaporées; il se forme de petits cristaux rhomboédriques, à odeur de créosote, qui ont la composition du phénol diatomique $C^{20}H^{8}O^{4}$.

Ce corps est plus soluble dans l'eau que le naphtol et se dissout facilement dans la potasse en se colorant presque instantanément en noir au contact de l'air. Au bout de quelque temps, les acides n'en précipitent plus qu'un acide noir qui, dans une solution concentrée, forme une gelée consistante.

Si l'on admet, pour expliquer la formation du naphtol, l'équation

$$C^{20}H^{7}(SO^{2}),SO^{3}MO + 2KO,HO = C^{20}H^{7}O,KO + H + SO^{2}KO,$$

la production de ce nouveau corps pourra s'interpréter de la même manière.

Sur le monochlorophénol, par **M. DUBOIS** (1).

L'auteur a montré précédemment que le monochlorophénol se produit par l'action du chlorure de sulfuryle sur le phénol et sur la benzine (2); restait à savoir si ce produit est identique avec celui que l'on obtiendrait par l'action du chlore sur le phénol. Jusqu'à présent, cette action n'a pu donner lieu qu'à des produits de substitution plus avancée. En faisant passer un courant lent de chlore, pendant 12 heures dans du phénol refroidi, l'auteur a obtenu un produit bouillant à 215-225° et qui n'est autre que le monochlorophénol; les produits supérieurs n'ont pas été examinés. Ce monochlorophénol est tout-à-fait identique avec celui obtenu par le chlorure de sulfuryle. Ces deux monochlorophénols donnent le même dérivé nitré lorsqu'on les porte, par petites portions à la fois, dans l'acide azotique ordinaire; la réaction est très-vive et il se forme une masse cristalline jaune, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Ce composé, qui est

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 205. Avril 1867.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 498 (1867).

l'acide monochlorobinitrophénique, ne paraît pas être identique avec celui qu'a obtenu M. Griess, en traitant par l'acide azotique les dérivés chlorés du phénol. Il fond à 81° et se concrète à 69° (M. Griess indique 103° et 95°). Les sels de l'acide chlorobinitrophénique sont peu solubles dans l'eau et cristallisables. Le *sel de potassium* forme de longues aiguilles aplaties, brillantes et rouges; le *sel de sodium* cristallise en aggrégations ayant la forme de lichens; le *sel de baryte* forme de fines aiguilles d'un jaune d'or; le *sel d'argent* se sépare en aiguilles rouges brillantes; le *sel de plomb*, à peine soluble dans l'eau bouillante, forme de longues aiguilles d'un jaune-orangé.

Si cet acide est réellement différent de celui de M. Griess, il faut admettre avec ce chimiste que l'acide qu'il a obtenu résulte de l'action de l'acide azotique sur les di- et trichlorophénols, action par laquelle du chlore se trouve remplacé par le radical hypoazotique $Az\Theta^2$.

Sur quelques dérivés du phénol, par **M. H. BRUNCK** (1).

Monobromonitrophénol $\text{\c{G}}^6H^3BrAz\Theta^2,\Theta H$. — S'obtient par l'action du brome sur le nitrophénol; aiguilles jaunes, brillantes, fusibles à 88° et sublimables, solubles dans l'éther et dans l'alcool bouillant. Son *sel potassique* $\text{\c{G}}^6H^3BrAz\Theta^2,\Theta K + 2H^2\Theta$ est soluble dans l'eau et forme des aiguilles rouges à quatre pans terminées en pointes; il perd son eau au-dessus de l'acide sulfurique. Le *composé barytique* forme des écailles d'un rouge foncé; il est anhydre. Le *sel d'argent* forme un précipité cristallin rouge foncé également anhydre.

Bibromonitrophénol $\text{\c{G}}^6H^2BrAz\Theta^2,OH$. — Cristallise dans l'alcool bouillant en prismes volumineux d'un jaune d'or, fusibles à 117°,5 et sublimables; il est identique avec le corps obtenu par M. Koerner par l'action de l'acide azotique sur l'acide bibromophénique.

Monobromisonitrophénol $\text{\c{G}}^6H^3,Br,Az\Theta^2,\Theta H$. — Produit de l'action de 1 molécule de brome sur l'isonitrophénol. Il cristallise dans l'alcool faible ou dans l'éther en longues aiguilles nacrées blanches, fusibles à 102°, ne se volatilisant pas sans se décomposer. Son *sel de potassium* forme des croûtes cristallines solubles dans l'eau; le *sel de sodium* se présente en aiguilles hydratées jaunes. Le *sel de plomb* est une poudre jaune insoluble. Le *sel de baryum* $(\text{\c{G}}^6H^3,Br,Az\Theta^2,\Theta)^2\,Ba + 6H^2\Theta$ cristallise en petites aiguilles réunies en faisceaux, solubles et efflorescentes. Le *sel d'argent* forme de petites aiguilles peu solubles.

Bibromisonitrophénol $\text{\c{G}}^6H^2,Br^2,Az\Theta^2,\Theta H$. — Obtenu par l'action de

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 202. Avril 1867.

2 molécules de brome sur l'isonitrophénol; beaux prismes peu solubles dans l'eau, mais solubles dans l'éther et surtout dans l'alcool; fond à 141° et se décompose peu après, sans se sublimer. Le *sel de potassium* C^6H^2,Br^2,AzO^2,OK cristallise en aiguilles nacrées d'un jaune orangé, réunies en faisceaux; il cristallise aussi avec $2H^2O$ en lames d'un jaune-clair efflorescentes. Le *sel de baryum*

$$(C^6H^2,Br^2,AzO^2,O)^2Ba + 10H^2O$$

forme de longs prismes d'un jaune-clair qui s'effleurissent en laissant une poudre rouge. Le *sel d'argent* forme des aiguilles jaunes peu solubles.

Ether méthylique du mononitrophénol (mononitranisol)

$$C^6H^4,AzO^2,O,CH^3.$$

On l'obtient par l'action de l'iodure de méthyle sur le nitrophénate d'argent; c'est une huile jaunâtre, bouillant à 265°, se concrétant à 0° et fondant à + 9°. Sa densité à 26° = 1,249; il distille facilement avec la vapeur d'eau; son odeur est agréable.

Isonitrophénate de méthyle (isonitranisol). — Ce composé s'obtient comme le précédent, en employant l'isonitrophénate d'argent. Il cristallise en gros prismes rhomboïdaux fusibles à 48°, bouillant à 258-260° et distillables avec la vapeur d'eau. Lorsqu'on traite l'anisol par par l'acide azotique, on obtient le nitranisol de M. Cahours, mélange de nitranisol et d'isonitranisol.

Ether méthylique du monamidophénol (anisidine) C^6H^4,AzH^2,O,CH^3. — S'obtient à l'état de combinaison stannique lorsqu'on réduit le nitrophénate de méthyle par l'étain et l'acide chlorhydrique. Séparé de sa combinaison stannique, il constitue une huile incolore bouillant à 216°, ne se concrétant pas à 0° et d'une densité égale à 1,108, à 26°. Le *chlorhydrate d'anisidine* $C^6H^4AzH^2O,CH^3,HCl$ offre des tables volumineuses rhomboïdales, incolores, très-solubles dans l'eau.

Ether méthylique de l'isamidophénol (isanidine) C^6H^4,AzH^2,O,CH^3. — Il cristallise dans l'alcool en prismes incolores, fusibles à 52° et volatils sans décomposition. Le *chlorhydrate* cristallise en lamelles incolores très-solubles.

L'isanidine est identique avec le produit de la réduction du nitranisol de M. Cahours, c'est-à-dire avec l'anisidine de ce chimiste; il est probable que, dans la purification de ce dernier produit, l'anisidine proprement dite s'était trouvée éliminée, et que M. Cahours n'avait observé que l'isanidine.

Sur quelques dérivés sulfurés de la benzine et du phénol,
par MM. A. KÉKULÉ et SZUCH (1).

Le sulfobenzide $(C^6H^5)^2SO^2$ et l'acide phényl-sulfureux ou sulfobenzidique ont été découverts par Mitscherlich en 1834; Gerhardt et M. Chancel ont préparé, à l'aide de ce dernier dérivé, le chlorure phényl-sulfureux $C^6H^5SO^2Cl$ qui a conduit M. Kalle à l'acide benzylsulfureux ou hydrure de sulfophényle; enfin M. Vogt, en réduisant ce dernier, obtint le sulfhydrate de phényle (mercaptan benzylique) C^6H^5,SH, qui, par l'oxydation, se transforme en bisulfure de phényle $(C^6H^5)S^2$ et finalement en acide sulfophénique ou phényl-sulfureux. D'un autre côté, M. Freund obtint, par la distillation sèche de l'acide phényl-sulfureux, de la benzine et du sulfobenzide $(C^6H^5)^2SO^2$, et M. Stenhouse, en distillant les phénylsulfites, obtint du sulfure de phényle qu'il transforma par oxydation en un isomère du sulfobenzide qu'il nomma sulfobenzolène. Tels sont les dérivés sulfurés de la *benzine;* les auteurs ont repris leur étude pour les comparer aux dérivés sulfurés du *phénol.*

I. *Action du sulfure de phosphore sur le phénol.* — Cette action est très-vive à chaud; il distille du phénol inattaqué, une quantité notable de benzine pure et du *thiophénol* C^6H^5SH résultant de la substitution du soufre à l'oxygène dans le phénol; ce thiophénol est tout à fait identique, par ses propriétés et par les dérivés qu'il fournit, avec le mercaptan benzylique de M. Vogt. Lorsque tout le thiophénol a distillé, le thermomètre monte rapidement à 290° et il passe un corps tout à fait identique avec le sulfure de phényle dérivé de la benzine.

Il paraît, en outre, se former dans cette réaction, des éthers sulfophosphoriques du phényle analogues aux phosphates de phényle qu se forment par l'action de l'oxychlorure de phosphore.

II. *Décomposition du phénylsulfite de sodium par la distillation.* — Cette opération a été exécutée pour comparer le sulfure de phényle de M. Stenhouse avec celui qui se forme dans la réaction précédente. Ces deux corps sont tout à fait identiques. Il se produit d'abord de la benzine, puis du sulfhydrate de phényle, et enfin, comme l'a indiqué M. Stenhouse, du sulfure de phényle. Quant au sulfobenzolène de M. Stenhouse, il est identique et non isomérique avec le sulfobenzide. Ce corps a une tendance remarquable à former de beaux cristaux isolés.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 193. Avril 1867.

III. *Transformation du sulfhydrate en sulfure de phényle.* — Cette transformation se fait facilement en soumettant les combinaisons métalliques du sulfhydrate de phényle à la distillation :

$$2(C^6H^5,SM) = (C^6H^5)^2S + M^2S.$$

La combinaison plombique se prête très bien à cette transformation; elle fond à 230°, puis se décompose de la manière indiquée.

Ces recherches montrent que le mercaptan benzylique de M. Vogt est véritablement du thiophénol, c'est-à-dire le composé sulfuré correspondant à l'acide phénique ou phénol.

Sur le bromure de benzyle et le bromotoluène, par M. BEILSTEIN (1).

Lorsqu'on fait agir la vapeur de brome sur le toluène bouillant, il se forme du bromure de benzyle C^6H^5,CH^2Br, qui est toujours accompagné de bromotoluène $C^6H^4Cl(CH^2)$; sa préparation est donc moins facile que celle du chlorure de benzyle. Lorsqu'on fait agir le brome, *en présence de l'iode*, sur le toluène, même à l'ébullition, il ne se forme que du bromotoluène qu'on purifie aisément en le traitant par une solution alcoolique d'ammoniaque ou de sulfure de potassium. La présence du bromure de benzyle est rendue immédiatement sensible, parce qu'elle provoque très-fortement le larmoiement. La réaction ci-dessus donne facilement le bromotoluène à l'état de pureté.

Action des corps déshydratants sur quelques aldéhydes aromatiques, par M. V. LOUGUININE (2).

L'aldéhyde cuminique, soigneusement débarrassée de tout cymène par la distillation, puis par un traitement au bisulfite de soude, a été mise en contact à froid avec l'acide phosphorique anhydre, mais l'action est tellement vive que le produit en est résinifié. Si l'on remplace l'acide phosphorique par le chlorure de zinc, la réaction, qui n'a lieu qu'à une température suffisante pour fondre le chlorure, devient très-violente.

Le produit liquide, redistillé sur du chlorure de zinc, puis sur du sodium, bout de 172 à 175 degrés; c'est du cymène parfaitement pur. Sa formation ne s'explique que par la destruction d'une partie de l'al-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 281.

(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 785 (1867).

déhyde, à la suite de laquelle l'hydrogène se fixe sur l'hydrocarbure $C^{10}H^{10}$, formé probablement dans le commencement de la réaction, et le transforme en cymène $C^{10}H^{14}$.

L'aldéhyde benzoïque n'est attaquée ni par le chlorure de zinc ni par l'acide phosphorique.

Sur les éthers des acides de l'arsenic, par **M. J. M. CRAFTS** (1).

L'acide arsénique bien desséché, mis en contact avec le silicate d'éthyle, dans un tube scellé, ne réagit pas à une température inférieure à 220°. A une température plus élevée, il se forme des gaz et le tube éclate. Au bout de six heures de chauffe, le tube est rempli de silice gélatineuse. Une quantité considérable d'éthylène se dégage au moment où l'on ouvre le tube. Le liquide obtenu donne d'abord à la distillation de l'éther ordinaire, puis un liquide qui passe entre 150° et 200°, et dont la distillation est accompagnée d'un dégagement gazeux.

Ce liquide consiste principalement en éther arsénieux. Le résidu consiste en acide arsénieux, mélangé d'acide arsénique et d'acide silicique. Donc il y a eu réduction de l'acide arsénique.

L'acide arsénieux réagit sur l'éther silicique à 220°, et on obtient presque la quantité théorique d'éther arsénieux, qu'on sépare de la silice par distillation.

Cet éther qui a pour formule

$$As(C^2H^5)^3O^3,$$

est un liquide bouillant sans décomposition de 166° à 168°. Sa densité de vapeur prise à 233° est 7,197 ; et à 267° elle est 7,389.

La théorie exige, pour une condensation en 2 volumes, 7,267.

La densité du liquide à 0° est 1,224.

L'eau le décompose en précipitant immédiatement l'acide arsénieux. L'éther arsénieux s'obtient aussi en chauffant de l'iodure d'éthyle avec l'arsénite jaune d'argent. L'alcool, l'éther, l'éther acétique n'attaquent pas l'acide arsénieux.

Pour préparer l'éther arsénique, on chauffe pendant 20 heures à 110° un léger excès d'arséniate d'argent avec de l'iodure d'éthyle mélangé à deux volumes d'éther ordinaire. On sépare l'arséniate d'éthyle obtenu de l'iodure d'argent, par des lavages à l'éther; on enlève ensuite ce dissolvant en chauffant le mélange à 100° dans un courant d'acide

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 700 (1867).

carbonique, et on distille sous une pression plus faible que celle de l'atmosphère.

Sous la pression de 60 millimètres, l'éther arsénique distille en entier de 148° à 153°; à 760mm, il passe de 235 à 238°; mais, vers la fin de l'opération, il y a toujours décomposition d'une partie du produit, et on trouve de l'acide arsénique comme résidu.

Sa formule est

$$As(C^4H^5)^3O^4.$$

Sa densité à 0° est 1,326 ; à 8° elle est 1,316.

Il se mélange à l'eau en donnant une solution limpide qui se comporte comme celle de l'acide arsénique.

Sur l'iodhydrine du glycol et sur un nouveau mode de synthèse des alcools, par MM. BOUTLEROW et OSOKIN (1).

La chlorhydrine du glycol C^2H^5OCl peut être envisagée comme de l'alcool chloré, et l'on pouvait croire qu'en faisant réagir sur elle des radicaux organométalliques on produirait des alcools supérieurs. Il n'en est rien; avec le zinc-éthyle, on obtient une huile insoluble dans l'eau. L'iodhydrine agit de même.

Ce corps s'obtient en chauffant au bain-marie de la chlorhydrine avec de l'iodure de potassium en poudre; après un jour, on épuise par l'eau, on lave à la soude ou au bisulfite de soude l'huile ainsi séparée. En la distillant ensuite dans le vide, on a l'iodhydrine pure

$$C^2H^5IO.$$

C'est un liquide huileux, soluble dans l'eau; il s'en sépare par une addition de potasse; son odeur est caractéristique, sa saveur est douceâtre et brûlante. Il ne bout pas sans décomposition.

Le zinc-méthyle et le zinc-éthyle réagissent très-vivement sur cette iodhydrine; il est donc bon de dissoudre celle-ci dans la benzine pour la réaction. Si l'on arrose d'eau le produit solide, il se forme de nouveau de l'iodhydrine et un hydrocarbure :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4I \\ RZn \end{matrix}\right\} + 2H^2O = C^2H^5IO + RH + ZnH^2O^2;$$

mais en prenant certaines précautions, que les auteurs feront connaître dans un autre article, on obtient certains gaz et de l'alcool C^3H^8O (par l'action du zinc-méthyle) et $C^4H^{10}O$ (par l'action du zinc-éthyle).

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 369.

Études théoriques et expérimentales sur la constitution des glycols et des acides correspondants, par **M. Léandre DOSSIOS** (1).

L'auteur commence par rappeler la distinction qui existe entre les alcools proprements dits et les pseudo-alcools. Les premiers, comme on sait, donnent, par oxydation, des acides contenant le même nombre d'atomes de carbone qu'eux; les seconds ne possèdent pas cette propriété, mais fournissent des acétones. Cette différence peut s'expliquer par la constitution de ces corps, en admettant que la formule générale des alcools proprement dits est :

$$\begin{array}{l} C^nH^{2n+1}\,(2) \\ | \\ CH^2OH \end{array}$$

et celle des pseudo-alcools :

$$\begin{array}{l} C^nH^{2n+1} \\ | \\ CHOH \\ | \\ C^mH^{2m+1}. \end{array}$$

On comprend que les premiers peuvent se transformer par oxydation en acides de la formule :

$$\begin{array}{l} C^nH^{2n+1} \\ | \\ COOH, \end{array}$$

et les seconds (3) pourront seulement donner des acétones :

$$\begin{array}{l} C^nH^{2n+1} \\ | \\ CO \\ | \\ C^mH^{2m+1}. \end{array}$$

L'auteur transporte ces notions à la série des glycols : il regarde comme glycols proprement dits ceux qui ont pour formule générale :

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ C^nH^{2n} \\ | \\ CH^2OH\,; \end{array}$$

ceux-ci peuvent donner par oxydation un acide diatomique monobasique

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C^nH^{2n} \\ | \\ CH^2OH, \end{array}$$

(1) Thèse. Zurich, 1866.

(2) $C = 12$; $O = 16$; $H = 1$.

(3) Cette transformation n'a pas encore été démontrée d'une manière générale; M. Kolbe, en oxydant l'alcool pseudoamylique, a obtenu de l'acétone ordinaire,

et un acide diatomique bibasique

$$\begin{array}{l} \mathrm{COOH} \\ | \\ \mathrm{C^{n}H^{2n}} \\ | \\ \mathrm{COOH.} \end{array}$$

Les glycols de la formule générale

$$\begin{array}{l} \mathrm{CH^{2}OH} \\ | \\ \mathrm{C^{n}H^{2n}} \\ | \\ \mathrm{CHOH} \\ | \\ \mathrm{C^{m}H^{2m+1}} \end{array}$$

que l'auteur appelle *hémipseudoglycols* ne pourront fournir qu'un acide

$$\begin{array}{l} \mathrm{COOH} \\ | \\ \mathrm{C^{n}H^{2n}} \\ | \\ \mathrm{CHOH} \\ | \\ \mathrm{C^{m}H^{2m+1}.} \end{array}$$

Une oxydation ultérieure semblerait devoir donner naissance à un corps moitié acide, moitié acétone

$$\begin{array}{l} \mathrm{COHH} \\ | \\ \mathrm{C^{n}H^{2n}} \\ | \\ \mathrm{CO} \\ | \\ \mathrm{C^{m}H^{2m+1},} \end{array}$$

mais il paraît y avoir plutôt dédoublement de la molécule.

Enfin les *pseudoglycols* seraient ceux dont la constitution serait exprimée par la formule :

$$\begin{array}{l} \mathrm{C^{n}H^{2n+1}} \\ | \\ \mathrm{CHOH} \\ | \\ \mathrm{C^{m}H^{2m}} \\ | \\ \mathrm{CHOH} \\ | \\ \mathrm{C^{p}H^{2p+1}.} \end{array}$$

Ces derniers ne pourraient pas fournir d'acides par oxydation sans dislocation de la molécule (1).

et non l'acétone correspondant à l'alcool pseudoamylique. La transformation se fait régulièrement pour l'alcool isopropylique. C. F.

(1) A moins que les deux groupes méthyle qui terminent la molécule ne puissent se transformer en $\mathrm{CO^{2}H}$, ce dont l'impossibilité n'est pas encore démontrée. C. F.

En admettant cette classification, le glycol éthylénique serait le seul terme connu appartenant d'une manière bien certaine à la classe des glycols proprement dits; le propylglycol représenterait la classe des hémipseudoglycols, à laquelle appartiendraient aussi probablement le butylglycol, l'amylglycol et l'hexylglycol.

Enfin la troisième classe renfermerait le pseudoglycol diallylique, ou le dihydrate de diallyle de M. Wurtz (1).

L'auteur, après avoir énuméré les arguments qui militent en faveur de cette manière de voir, revient à la constitution des acides lactique et sarcolactique qu'il considère avec d'autres chimistes, et en particulier avec M. Wislicenus, comme dérivés, l'un de l'éthylidène, l'autre de l'éthylène. Il fait voir, comme conséquence, que l'acide lactique ordinaire correspondant à l'hémipseudoglycol propylique, l'acide sarcolactique doit correspondre au vrai glycol propylique et que, par son oxydation, il doit fournir l'acide malonique qui est le deuxième acide appartenant à ce glycol.

CH^3	CH^3	CH^2OH	CH^2OH	$COOH$
|	|	|	|	|
$CHOH$	$CHOH$	CH^2	CH^2	CH^2
|	|	|	|	|
CH^2OH	$COOH$	CH^2OH	$COOH$	$COOH$
Propylglycol.	Acide lactique.	Propylglycol normal, hypothétique.	Acide sarcolactique.	Acide malonique.

L'expérience a donné raison à ces prévisions.

Ayant préparé l'acide sarcolactique au moyen de l'extrait de viande, et ayant purifié le sel de chaux par des cristallisations réitérées, l'auteur a précipité la chaux par l'acide oxalique et séparé ainsi l'acide sarcolactique. L'oxydation de cet acide a été faite par le bichromate de potasse, sans addition d'acide; on a eu soin de refroidir au commencement de l'opération et d'ajouter à la fin une petite quantité d'acide azotique.

L'acide malonique a été extrait du produit en traitant celui-ci par un excès d'ammoniaque, chassant l'ammoniaque par l'ébullition, séparant l'oxyde de chrome par filtration et précipitant par l'acétate de plomb. Le précipité a été repris par l'acide acétique qui dissout le malonate de plomb et le fournit cristallisé lorsqu'on évapore la dissolution. La partie qui reste dissoute peut être précipitée par l'ammoniaque et l'acide séparé du plomb par l'hydrogène sulfuré. L'acide

(1) On pourrait signaler aussi, comme appartenant à cette classe, la pinakone. C. F.

ainsi préparé retient une certaine quantité d'oxyde de chrome dont il est assez difficile de le séparer.

On a plus facilement de l'acide malonique pur en oxydant le sarcolactate de chaux par l'acide azotique étendu. En neutralisant par l'ammoniaque et reprenant par l'eau bouillante, on sépare le malonate de chaux de l'oxalate formé en même temps. La solution est précipitée par l'acétate de plomb et le malonate de plomb décomposé par l'hydrogène sulfuré.

L'acide obtenu a tout à fait les mêmes propriétés que l'acide malonique ordinaire; il en est de même de ses sels.

L'acide malonique se produit aussi lorsqu'on fond du sarcolactate de soude avec la potasse.

Par l'oxydation de l'acide lactique ordinaire, l'auteur n'a obtenu que de l'acide acétique et de l'acide formique.

Recherches synthétiques sur les éthers, par **MM. E. FRANKLAND** et **E. DUPPA** (1).

— Suite. —

Dans une communication antérieure (2), les auteurs ont décrit l'action consécutive du sodium et des iodures d'éthyle et de méthyle sur l'éther acétique. Ils ont étendu ces recherches à l'iodure d'isopropyle. Ce corps a été mis en digestion, au bain-marie, pendant 24 heures, avec les dérivés sodés de l'éther acétique, puis on a distillé après avoir ajouté de l'acide sulfurique. Le produit distillé renferme un liquide bouillant vers 135° qui a l'odeur de l'éther valérique et un liquide bouillant à 200° qui a pour formule brute :

$$C^9H^{16}O^3 \ (3)$$

et qui est l'*isopropacétone-carbonate* d'éthyle

$$\begin{cases} COMe \\ C\beta PrH \ (4). \\ COEto \end{cases}$$

L'odeur de ce corps rappelle celle de la paille humide. Il est oléagineux, insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité est 0,980. Il bout à 201°. Soumis à la

(1) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 249 (1867).

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 209 (1865), et *Comptes rendus*, t. LX, p. 853 (1865).

(3) $C = 12$; $O = 16$; $H = 1$.

(4) $\beta Pr = CMe^2H$; Eto = éthoxyle = C^2H^5O; Mo = méthoxyle = CH^3O.

distillation avec de l'hydrate de baryte, il donne du carbonate de baryte et l'*isopropacétone*

$$\left\{ \begin{array}{l} C\beta PrH^2 \\ COMe \end{array} \right. .$$

C'est un liquide transparent, incolore, doué d'une odeur de camphre et très-peu soluble dans l'eau. Sa densité est de 0,8189; il bout à 114°. Sa densité de vapeur est de 3,48 (théorie, 3,45). Il forme une magnifique combinaison cristalline avec le bisulfite de soude et il est isomérique avec le méthylvaléral qui bout à 120°, et avec l'éthylbutyral qui bout à 128°.

La partie bouillant à 135° a pour formule :

$$C^7H^{14}O^2,$$

ce qui, joint à ses réactions, prouve que ce corps est l'éther *isopropacétique*, c'est-à-dire de l'éther acétique dans lequel 1 atome d'hydrogène non éthylique est remplacé par l'isopropyle

$$\left\{ \begin{array}{l} C\beta PrH^2 \\ COEto \end{array} \right. .$$

Ce corps est huileux, incolore, presque insoluble dans l'eau, doué de l'odeur de son isomère l'éther valérique. Sa densité est 0,888 à 0° et 0,871 à 18°. Il bout à 135°. Sa densité de vapeur a été trouvée de 4,64 (théorie, 4,49). Avec une solution alcoolique de potasse, il fournit l'acide isopropacétique isomère de l'acide valérique. L'acide isopropacétique a pour densité 0,953 à 0°. Il bout à 175°. Sa densité de vapeur trouvée est 3,74; la densité théorique est 3,52. Il y a un autre isomère de l'acide valérique, étudié par les auteurs, et qui dérive de l'acide acétique par la substitution de trois groupes méthyliques à 3 trois atomes d'hydrogène.

Ce groupe d'isomères serait complété par un quatrième qui n'a pas encore été obtenu. Il résulterait de la substitution d'un groupe éthylique et d'un groupe méthylique à 2 atomes d'hydrogène dans le radical acétique

$$\left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CO \end{array} \right. .$$

Il aurait pour formule :

$$\left\{ \begin{array}{l} CEtMeH \\ COHO \end{array} \right. .$$

Ac. éthométacétique.

Tandis que l'acide synthétique est inactif, l'acide préparé à l'aide de l'alcool amylique dévie énergiquement le plan de polarisation vers la droite. Il en est de même de ses éthers. M. Wurtz (1) admet que

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XLIV, p. 275.

l'acide valérique est inactif, tandis que les auteurs lui trouvent un pouvoir dextrogyre prononcé. L'échantillon dont ils se sont servis a été préparé avec un alcool amylique lévogyre. Or M. Pasteur a montré (1) que l'alcool amylique du commerce est un mélange d'un alcool inactif et d'un autre qui fait éprouver au plan de polarisation une déviation de 20° à gauche pour une épaisseur de 50 centimètres. Il est probable que l'alcool actif donne l'acide actif, et que l'alcool inactif fournit l'acide inactif. S'il en est ainsi, l'inactivité de l'échantillon examiné par M. Wurtz s'expliquerait, en admettant qu'il a été préparé avec un échantillon d'alcool amylique contenant la variété inactive. Les auteurs s'occupent de rechercher si l'alcool amylique ne renfermerait pas de l'isopropyle (2).

Sur une nouvelle série d'homologues de l'acide cyanhydrique, par M. A. W. HOFMANN (3).

L'acide cyanhydrique, en présence de l'eau, se transforme en acide formique et en ammoniaque. En admettant que, dans les homologues de l'acide cyanhydrique, l'hydrogène soit remplacé par un groupe hydrocarboné, on peut se demander si, lors de la scission, le groupe se portera sur l'acide formique ou sur l'ammoniaque. Considérons le cyanure de méthyle. La transformation de l'acide cyanhydrique étant exprimée par l'équation

$$CHAz + 2H^2O = CH^2O^2 + H^3Az \text{ (4)},$$

celle de son homologue sera exprimée par

$$\text{I. } C^2H^3Az + 2H^2O = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + H^3Az$$

ou par

$$\text{II } C^2H^3Az + 2H^2O = \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + \underset{\text{Méthylamine.}}{CH^5Az.}$$

La première de ces deux transformations est bien connue ; l'auteur annonce que la seconde transformation n'est pas moins fréquente. A chacun des éthers cyanhydriques ou nitriles correspond un autre corps de composition identique mais de propriétés différentes. Sous l'influence

(1) *Comptes rendus*, t. XLI, p. 296.

(2) Un fait qui tend à le prouver, c'est la production de l'acétone par l'oxydation de l'hydrate d'amylène (Kolbe), et de l'amylène (Wurtz). C. F.

(3) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 335 (1867).

(4) $C = 12$; $O = 16$; $Az = 14$; $H = 1$.

de l'eau cette nouvelle série de corps se scinde suivant la dernière équation.

L'auteur voulant montrer, dans un cours, la formation de l'acide cyanhydrique au moyen du chloroforme et de l'ammoniaque, avait ajouté au mélange un peu de potasse, dans l'espoir de fixer l'acide cyanhydrique; or, dans ces conditions, une simple ébullition suffit pour obtenir ensuite un abondant précipité de bleu de Prusse.

Il répéta l'expérience avec plusieurs monamines primaires; avec chacune d'elles il se produit une vive réaction, qui développe des vapeurs d'une odeur particulière, rappelant celles de l'acide cyanhydrique; ce sont les isomères des nitriles.

L'auteur s'est occupé surtout du dérivé de l'aniline.

Cyanure de phényle. — Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'aniline, de chloroforme, et une solution alcoolique de potasse, on obtient un liquide doué d'une saveur très-amère et d'une odeur pénétrante, à la fois prussique et aromatique.

En rectifiant ce liquide, il passe d'abord de l'alcool et de l'eau et il distille ensuite un mélange du nouveau corps et d'aniline dont on se débarrasse par l'acide oxalique. Il reste une huile, qui, desséchée sur la potasse et purifiée par distillation, présente une couleur verdâtre par transmission et d'un beau bleu par réflexion. La formule de ce corps est :

$$C^7H^5Az$$

qui est celle du benzonitrile, mais il n'en a pas les propriétés.

L'auteur le désigne sous le nom de cyanure de phényle. Sa formation s'exprime par l'équation :

$$C^6H^7Az + CHCl^3 = C^7H^5Az + 3HCl.$$

Il bout à 167°, mais il se décompose, à la distillation, en donnant un liquide brun, qui se solidifie par le refroidissement, en cristaux non encore déterminés.

Il se combine avec les autres cyanures, et il forme notamment de beaux cristaux avec le cyanure d'argent. Les alcalis l'attaquent à peine, tandis qu'il est décomposé par le simple contact des acides même dilués; avec les acides concentrés, le liquide entre en ébullition.

Après le refroidissement, on obtient non pas de l'acide benzoïque et de l'ammoniaque, comme avec le benzonitrile, mais de l'acide formique et de l'aniline :

$$C^7H^5Az + 2H^2O = CH^2O^2 + C^6H^7Az,$$

La transformation du benzonitrile en acide benzoïque est précédée par la production de la benzamide :

$$C^7H^5Az + H^2O = C^7H^7AzO.$$

Dans la nouvelle série on obtient aussi le produit intermédiaire, la formanilide ou phénylformamide :

$$C^7H^5Az + H^2O = C^7H^7AzO.$$

Mais à côté de la phénylformamide figure dans la nouvelle série un produit intermédiaire qui n'a pas son représentant dans les dérivés du benzonitrile, c'est la base décrite il y a quelque temps par M. Hofmann, sous le nom de méthényldiphényldiamine. On a :

$$\underset{\text{2 molécules de cyanure de phényle.}}{C^{14}H^{10}Az^2} + 2H^2O = \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + \underset{\text{Méthyl-diphényl-diamine.}}{C^{13}H^{12}Az^2}.$$

$$C^{13}H^{12}Az^2 + H^2O = \underset{\text{Formanilide.}}{C^7H^7AzO} + \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^7Az}.$$

$$\underset{\text{Formanilide.}}{C^7H^7AzO} + H^2O = \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^7Az}.$$

Cyanure d'éthyle. — En versant graduellement un mélange d'une dissolution alcoolique d'éthylamine et de chloroforme dans une cornue contenant de l'hydrate de potasse pulvérisé, il s'établit une vive réaction, et il distille un liquide dont l'odeur pénétrante dépasse tout ce qu'on peut imaginer. La séparation de ce corps très-volatil d'avec l'éthylamine, le chloroforme, l'alcool et l'eau se fait au moyen de distillations fractionnées, mais la température ambiante élevée de ces derniers temps a rendu cette séparation si difficile que M. Hofmann y a momentanément renoncé.

Cyanure d'amyle. — En soumettant l'amylamine à l'action du chloroforme, on observe les mêmes phénomènes.

Le cyanure d'amyle est un liquide transparent, incolore, plus léger que l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'une odeur accablante, d'une amertume excessive et d'une action extrêmement suffocante.

Il bout à 137° ; son isomère le capronitrile bout à 145°. Peu attaqué par les alcalis, il est décomposé violemment par les acides :

$$C^6H^{11}Az + 2H^2O = \underset{\text{Acide. formique.}}{CH^2O^2} + \underset{\text{Amylamine.}}{C^5H^{13}Az}.$$

Il se forme aussi, comme avec le cyanure de phényle, des combinaisons intermédiaires (1).

Sur une nouvelle série d'homologues des éthers cyanhydriques,
par M. Armand GAUTIER (2).
(Note adressée par l'auteur.)

Dans une note insérée aux *Comptes rendus* (26 novembre 1866), je disais en terminant: « Je me propose de donner bientôt le résultat de mes recherches sur une nouvelle classe de corps qui paraissent être de nouveaux isomères des éthers cyanhydriques. »

Diverses circonstances, entre autres les propriétés très-vénéneuses de ces nouveaux corps et l'altération qu'en avait subie ma santé, m'avaient fait attendre quelque temps avant de remplir la promesse que j'avais faite.

Dans l'intervalle M. A. Naquet publiait dans son second volume de *Chimie organique* (2e édit., p. 421), les lignes suivantes :

« M. Gautier a découvert un cas d'isomérie très-remarquable : le cyanure d'éthyle, préparé par l'action du cyanure d'argent sur l'iodure d'éthyle, n'est pas identique avec celui qui résulte de l'action du cyanure de potassium sur le sulfovinate de potasse. Le premier est volatil à 82°, a une odeur désagréable et se combine instantanément à froid avec l'acide chlorhydrique en développant de la chaleur comme le ferait l'ammoniaque. Le second bout à 98°, a une odeur éthérée qui n'est pas désagréable, lorsqu'il est pur, et exige un certain temps pour se combiner aux hydracides. On s'expliquerait peut-être la différence qui existe entre les deux isomères en représentant le cyanure d'éthyle ordinaire par la formule :

$$(Ꞓ^3H^5)'''Az,$$

et le cyanure d'éthyle de M. Gautier par

$$\left.\begin{matrix}Ꞓ^2H^5\\ Ꞓ\end{matrix}\right\} Az. »$$

(*Communication particulière.*)

Ces citations démontrent que j'avais déjà obtenu, en novembre 1866, une nouvelle classe d'isomères des éthers cyanhydriques connus, en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur le cyanure d'argent. En lisant dans les *Comptes rendus* (séance du 26 août dernier) la note où M. W. Hoffmann

(1) La suite des recherches de M. Hofmann et ses observations sur la note de M. Gautier (voir l'article suivant) seront insérées dans le prochain fascicule. (*Rédact.*)

(2) Voir *Comptes rendus*, séance du 9 septembre 1867.

annonce qu'il a obtenu un nouveau cyanure de phényle en faisant réagir le chloroforme et la potasse sur l'aniline, et que cette réaction paraît devoir se généraliser dans la série des alcools ordinaires (voir la note qui précède), j'ai été amené à penser que les cyanures ainsi produits sont identiques avec ceux dont j'ai déjà annoncé la production par une autre méthode et sur lesquels je vais donner quelques nouveaux renseignements. En effet, l'odeur des plus pénibles et des plus suffocantes de ces corps, leur transformation par le contact des acides et de l'eau en amines alcooliques et acide formique, leur propriété de donner des cyanures doubles cristallisés avec le cyanure d'argent sont les caractères des corps que j'ai obtenus et de ceux que M. W. Hoffmann vient de signaler à l'Académie.

Je ne m'étendrai pas sur la théorie de leur préparation; il me suffira de dire ici que lorsqu'on chauffe les iodures de méthyle ou d'éthyle avec du cyanure d'argent bien sec, une vive réaction s'établit déjà à 100°. Pour le premier mélange même, la réaction est tellement vive, déjà à 60°, qu'il faut la modérer en additionnant l'iodure de méthyle d'éther anhydre (environ son volume), afin que la chaleur qui se produit n'altère pas profondément la substance. On obtient ainsi un mélange d'iodure d'argent et un corps blanc, souvent coloré en brun, cristallisé, fusible au-dessus de 100° en une substance visqueuse, et qui est un iodocyanure d'argent et de méthyle ou d'éthyle.

Ce composé avait été déjà signalé par M. E. Meyer (1), qui, en chauffant l'iodure d'éthyle avec du cyanure d'argent, avait constaté la formation de ces cristaux, et les avait même distillés. Il obtint un liquide qu'il prit pour du cyanure d'éthyle ordinaire mélangé de diéthylamine, parce qu'en le traitant par les acides étendus, il obtenait des sels d'éthylamine et un résidu de propionitrile.

Les nouveaux cyanures alcooliques s'obtiennent par la distillation à 160° du sel double d'argent et de méthyle ou d'éthyle dont j'ai parlé plus haut. Toutefois cette méthode ne donne qu'une petite quantité de cyanure de méthyle ou d'éthyle libre, parce qu'une grande partie du sel double se résinifie sous l'influence de la chaleur. Mais je pense, et je me propose de le faire bientôt, qu'il vaudrait mieux distiller ce sel double après l'avoir traité par une solution de potasse concentrée. Le cyanure de méthyle, principalement, présente une difficulté toute particulière à être mis en liberté par la simple distillation sèche du sel.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXVII, p. 147.

Je me suis assuré que les nouveaux cyanures ne se produisent pas seulement par l'action des iodures alcooliques sur le cyanure d'argent. Une quantité notable se produit encore lorsqu'on fait agir le cyanure de potassium sur l'iodure de méthyle ou d'éthyle, et même dans la distillation du mélange de sulfovinate de potasse et de cyanure de potassium, qui donne le cyanure ordinaire, mais mélangé à une petite quantité du cyanure isomère en question, auquel il doit son odeur pénible; on l'en prive aisément en ajoutant quelques gouttes d'acide étendu qui transforment l'isomère en éthylamine; réciproquement je me suis assuré que la distillation du cyanure double d'argent et d'éthyle donnait une petite quantité de propionitrile ordinaire.

Je n'ai encore examiné que les deux premiers de ces nouveaux isomères : le cyanure de méthyle et celui d'éthyle. Ce sont des corps huileux, peu solubles dans l'eau, dont ils se séparent en une couche plus légère, d'une odeur intolérable, amère et irritant la gorge et d'une telle activité sur l'organisme qu'il suffit de déboucher le flacon qui les contient pour être pris aussitôt de migraines et de nausées, ce qui rend dangereux et insupportable le séjour des lieux où l'on travaille. Le nouveau cyanure de méthyle bout aux environs de 55° sans que je puisse encore rien affirmer de précis sur son point d'ébullition. Je me bornerai à donner ici l'analyse du nouveau cyanure d'éthyle.

Par la distillation du nouveau cyanure double d'argent et d'éthyle, on obtient un liquide à peu près incolore, mais où il se produit pendant quelques jours une résine noirâtre que l'on sépare; on le soumet ensuite à un froid de — 20°; on le prive ainsi d'un corps qui cristallise au-dessous de 0° et qui pourrait bien être un polymère du nouveau cyanure d'éthyle. On obtient alors un liquide qui, rectifié, bout vers 79° et qui, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

		Théorie : C^3H^5Az
Carbone	64,83	65,45
Hydrogène	9,80	9,09
Azote	24,82	25,53

Cette analyse n'est certainement pas satisfaisante, mais elle suffit pour établir l'identité du corps. On devra considérer qu'on ne pouvait guère s'attendre à une plus grande concordance en opérant avec un mélange de plusieurs substances que l'on n'a pu séparer parfaitement à cause de la difficulté des fractionnements.

Sous l'influence d'une quantité, même très-faible, d'un acide, oxygéné ou non, et de l'eau, les nouveaux cyanures s'échauffent considé-

rablement et se transforment en éthylamine ou méthylamine et acide formique.

La théorie devait faire prévoir *à priori* l'existence de deux classes de cyanures alcooliques. Prenons le cyanure d'éthyle $\text{Ȼ}^3\text{H}^5\text{Az}$ pour exemple :

Dans le propionitrile ordinaire, le carbone du cyanogène et celui de l'éthyle se sont unis entre eux, car les actions chimiques, même puissantes, ne peuvent dissocier le groupement $\text{Ȼ}^3\text{H}^5$; ce radical triatomique est constitué, et le corps fonctionne comme une ammoniaque ; de là les chlorhydrates, bromhydrates des nitriles que j'ai décrits.

Mais on comprend aussi qu'il puisse arriver que le carbone de l'éthyle entre dans la molécule par son union directe avec l'azote, auquel cas les actions dissociantes ont laissé intact le groupement

$$\text{Az}\left\{\text{Ȼ}^2\text{H}^5\right.,$$

que nous ne savons encore défaire que par l'acide azoteux. La formule de ces nouveaux corps sera donc :

$$\text{Az}\left\{\begin{matrix}\text{Ȼ}''\\ \text{Ȼ}^2\text{H}^5\end{matrix}\right. \quad \text{ou bien} \quad \text{Az}\left\{\begin{matrix}\text{Ȼ}^{\text{IV}}\\ \text{Ȼ}^2\text{H}^5\end{matrix}\right.,$$

et l'on comprend que, sous l'influence des actions d'hydratation, de la potasse par exemple, la première phase de la réaction soit :

$$\text{Az}\left\{\begin{matrix}\text{Ȼ}\\ \text{Ȼ}^2\text{H}^5\end{matrix}\right. + \text{H}^2\text{Ɵ} = \text{H}^2\left\{\begin{matrix}\text{H}^2\\ \text{Ȼ}^2\text{H}^5\end{matrix}\right. + \text{ȻƟ},$$

et l'oxyde de carbone, s'hydratant lui-même, donnera de l'acide formique ; de là la deuxième phase. La réaction complète sera donc :

$$\text{Az}\left\{\begin{matrix}\text{Ȼ}\\ \text{Ȼ}^2\text{H}^5\end{matrix}\right. + 2\text{H}^2\text{Ɵ} = \text{Az}\left\{\begin{matrix}\text{H}^2\\ \text{Ȼ}^2\text{H}^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\text{ȻHƟ}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}.$$

L'isomérie dans les cyanures correspond exactement à l'isomérie dans les cyanates, au point de vue de la saturation réciproque des éléments.

Les anciens cyanures ou vrais nitriles correspondent aux isocyanates de M. Cloëz obtenus avec le méthylate ou l'éthylate de soude et le chlorure de cyanogène. Dans ceux-ci, en effet, l'azote est en rapport direct seulement avec le carbone du cyanogène; le corps se dédouble sous l'influence de la potasse en cyanate et en alcool et l'on a :

$$\underset{\text{Isocyanate d'éthyle ou cyanétholine.}}{\text{Az}\left\{\text{ȻƟȻ}^2\text{H}^5)\right.} \quad \text{correspondant à} \quad \underset{\text{Propionitrile.}}{\text{Az}\left\{\text{Ȼ}(\text{Ȼ}^2\text{H}^5).\right.}$$

Ces nouveaux cyanures correspondent aux cyanates de M. Wurtz ou

vraies carbimides alcooliques; comme celles-ci ils donnent, par hydratation, les amines alcooliques, tandis que le carbone du cyanogène s'oxyde.

$$\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right. \quad \text{correspond à} \quad \mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}\\ \mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right. .$$

Ethylcarbimide ou cyanate d'éthyle de M. Wurtz. — Cyanure d'éthyle nouveau.

Les renseignements que je viens de donner, et les citations que je fais au commencement de ce travail établissent que dans le cas où les cyanures signalés par M. W. Hofmann et obtenus avec le chloroforme et les amines alcooliques, seraient, comme tout porte à le croire, identiques avec ceux que j'obtiens avec les iodures alcooliques et le cyanure d'argent, la priorité de la découverte de ces nouveaux isomères m'appartiendrait incontestablement.

J'ai fait ce travail au laboratoire de M. Wurtz.

CHIMIE ANIMALE ET PHYSIOLOGIQUE.

Production des matières colorantes de l'aniline à l'aide des matières protéiques, par M. Otto L. ERDMANN (1).

Les matières protéiques peuvent être transformées en matières colorantes semblables à celles qui sont dérivées de l'aniline, par l'intermédiaire de vibrions. Le point de départ de ces recherches a été une viande de veau rôtie à la surface de laquelle s'est développée une matière colorante rouge et la production à Berlin de pain également coloré en rouge. (*Miracle du pain sanglant.*)

La portion de viande colorée en rouge a été examinée au microscope; avec un grossissement de 100, on remarqua des globules graisseux fortement colorés ainsi que des fibres musculaires colorés de même; avec un grossissement de 350 apparurent une multitude de vibrions très-serrés les uns contre les autres et en apparence immobiles; mais en les arrosant d'eau, on les vit aussitôt se mouvoir avec une grande rapidité; vus avec un grossissement de 700, ces vibrions apparurent avec la forme d'ellipsoïdes allongés, de $0^{mm}0015$ à $0^{mm}0005$ de longueur sur 0,0005—0,0002 millimètres carrés de section.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIX, p. 385 (1866), n° 23.

C'est avec ces vibrions que l'auteur a fait un certain nombre d'expériences d'inoculation.

I. *Développement dans le pain blanc.* — Un morceau de viande coloré par ces vibrions, de la grosseur d'une lentille, a été déposé dans une tranche de pain blanc et le tout humecté d'eau. Après 18 heures, la coloration s'était déjà un peu étendue; après 36 heures, l'humidité ayant été maintenue, il y avait une tache rouge de plusieurs centimètres de diamètre et de 5 à 7 millimètres d'épaisseur. Un examen microscopique fit voir que les parties azotées seules de la farine étaient colorées, et non l'amidon. Au bout de plusieurs jours, la coloration s'étendit à toute la tranche qui avait pris alors une odeur sensible d'ananas. D'après cela, il paraît évident que la coloration rouge du pain, observée à Berlin, a la même cause que la coloration de la viande cuite.

II. *Développement dans l'albumine.* — On fit une incision dans un blanc d'œuf et on y inséra un fragment du pain précédent; après 36 heures la moitié environ de l'œuf s'était colorée; après 48 heures, la putréfaction commençant, la coloration passa au rouge-brique, puis au jaune. Après qu'on eut desséché l'œuf et qu'on l'eut humecté d'acide acétique, la coloration rouge cramoisi reparut.

III. *Sérum du sang.* — Le sérum coagulé présente les mêmes phénomènes. Le sérum desséché ne se colore pas, pas plus que la viande crue, le lait, la gélatine ou le fromage.

IV. *Pain de seigle.* — Ce pain, traité comme le pain blanc, ne se colore qu'au bout de 7 jours, et la portion ainsi modifiée a résisté au développement du *penicillium glaucum* qui s'était déclaré dans les autres parties. Ici encore, les parties azotées seules avaient subi l'action des vibrions.

V. *Pommes de terre.* — Des pommes de terre furent mises en contact avec du pain rougi; après 36 heures, les surfaces en contact avec le ferment étaient entièrement colorées en rouge-brique lorsqu'elles étaient appliquées l'une sur l'autre, en cramoisi lorsqu'elles étaient exposées à l'air, ce qui tenait sans doute à ce que l'ammoniaque pouvait se dégager au fur et à mesure de sa formation. Les parties azotées de la pomme de terre étaient seules colorées; la fécule était restée parfaitement blanche.

Des essais semblables furent faits, avec la même réussite sur différentes espèces de viandes. Quelquefois, le phénomène se produisait non-seulement au contact du ferment, mais même à distance.

VI. *Développement sans inoculation.* — L'auteur a observé que des substances placées dans le laboratoire où il exécutait ses recherches,

et dans des circonstances favorables, subissaient la même fermentation, sans avoir été mises directement en présence du ferment, et comme par contagion.

Propriétés de la matière colorante rouge. — De l'eau, agitée avec de la viande rougie, se colore en devenant laiteuse à cause de la graisse; l'alcool est coloré en rouge cramoisi, et se trouble par l'addition de l'eau qui précipite la matière grasse; il en est de même de l'éther. L'ammoniaque détruit cette couleur, mais les acides la font reparaître. L'acide chlorhydrique paraît la relever, ainsi que la plupart des autres acides. L'acide azotique fumant, le chlore, l'acide sulfureux la détruisent. Elle teint très-bien la soie et la laine en rouge. La solution alcoolique de la matière rouge de la viande se détruit par la putréfaction des matières animales dissoutes, sans qu'il soit possible de rétablir sa couleur par l'addition d'un acide; il n'est pas non plus possible de séparer la matière grasse de la couleur elle-même; aussi faut-il employer d'autres substances que la viande pour isoler la couleur.

Matière colorante produite dans le pain blanc. — Un fragment de pain fortement coloré, de la dimension d'une lentille a donné avec l'alcool une coloration très-intense, tout à fait semblable à celle de la fuchsine; cette dissolution n'avait aucune odeur particulière et s'est conservée pendant 10 semaines sans altération; en même temps le pain s'était entièrement décoloré. L'éther enlève moins bien cette substance au pain que l'alcool, probablement à cause de la présence de l'eau. Les caractères de cette matière sont en tout point les mêmes que ceux de la matière colorante de la viande. Les teintures que fournit cette matière ressemblent tout à fait à celles de la fuchsine. Aussi l'auteur ne doute-t-il nullement de l'identité de ces matières colorantes; dans certaines circonstances, le lait se colore en bleu et ici encore la matière colorante produite paraît être identique avec le bleu d'aniline ou triphénylène-rosaniline. Mais il est évident que l'on ne peut se prononcer d'une manière définitive avant d'avoir isolé la matière colorante à l'état de pureté; l'auteur n'y est point encore arrivé. Néanmoins il poursuit ses recherches pour résoudre les questions suivantes: 1° avec quel acide la matière colorante se trouve-t-elle combinée dans le pain et dans la viande? 2° quelle est l'influence de l'oxygène sur les vibrions et sur leur développement? 3° comment ce développement a-t-il lieu dans des atmosphères d'hydrogène, d'azote, d'acide carbonique, etc.? 4° Quels sont les gaz qui accompagnent cette fermentation?

L'auteur continue en produisant quelques citations bibliographiques concernant la coloration en rouge des aliments, coloration à laquelle

on a souvent attribué des causes surnaturelles; nous ne pouvons le suivre dans ces détails.

Enfin il termine en cherchant à expliquer la production de ces matières colorantes aux dépens des substances protéiques. Ce ne sont pas les vibrions eux-mêmes qui sont colorés, comme le montre l'observation microscopique. La matière colorante est sans doute le produit d'une fermentation, au même titre que celle qui fournit l'alcool, la glycérine, l'acide carbonique, l'acide succinique, etc. Nous ne pouvons que renvoyer le lecteur au Mémoire original, au sujet des considérations que l'auteur aborde.

CHIMIE APPLIQUÉE A L'AGRICULTURE.

Emploi du genêt dans le Languedoc pour la fabrication de la toile, par M. FOURNET (1).

Pour l'établissement d'une genêtière, on donne un léger labour à la surface d'une gerrigue, c'est-à-dire d'une colline, d'une pente aride, pierreuse, embroussaillée, constituant une terre de peu de valeur. On sème en hiver; pour s'indemniser des faibles dépenses de la préparation du sol, le cultivateur répand en même temps la graine de chardon à bonnetier. Trois ans s'écoulent sans aucune culture, en laissant l'arbrisseau acquérir la force nécessaire pour qu'il puisse livrer ses rameaux. La plante sert également à la nourriture des moutons et des chèvres.

En février ou mars, on coupe les pousses printanières ; quelquefois on attend la fin de la moisson, mais, dans tous les cas, il faut préférer les plants et rejetons les plus jeunes lorsqu'il s'agit d'obtenir la filasse. Vers la fin d'août, ces branchages sont rassemblés en bottelettes d'une poignée, qu'on laisse sécher sur le sol. On les conserve ensuite liées en paquets de 25 à 30 poignées, désignées sous le nom de *fardeaux*.

Le premier temps humide qui survient est mis à profit pour battre ces rameaux avec une massette ronde, de manière à les aplatir, à les rendre flexibles sans pour cela les casser, et habituellement vers la fin de septembre, on les introduit par fagots dans la rivière, où ils restent, assujettis à l'aide de pierres, pendant une demi-journée, afin que l'hu-

(1) *Annales de la Soc. des sciences industr. de Lyon*, t. I, p. 33 (1867).

mectation soit complète. Le soir du même jour, on les enlève et on les étale sur un terrain choisi à proximité d'un cours d'eau. Le terrain est préalablement couvert de fougère, de paille ou de buis haché, lit sur lequel on étend les bottes ou les poignées en les superposant les unes aux autres et en les recouvrant finalement d'une dernière couche de paille ou de buis chargée de pierres, afin de soustraire le tas à l'action de l'air et du soleil. C'est ce qu'on appelle *mettre à couvert.*

Ces préparatifs étant achevés, on arrose tous les soirs pendant huit jours, à la proportion d'un hectolitre d'eau par fagot de 50 poignées. Le neuvième jour, le rouissage est terminé, l'écorce se détachant facilement du bois. On lave les paquets à grande eau ou dans un courant d'eau claire, en les trempant et battant tour à tour jusqu'à ce que l'épiderme, qui constitue la partie filamenteuse, se sépare du ligneux central.

On délie ensuite les bottelettes pour les étendre sur le sol, en ayant soin de les déployer en forme d'éventail pour les faire sécher; l'action solaire opère en même temps un blanchiment, et quand l'effet est terminé, on réunit de nouveau les poignées en faisceaux pour les enfermer jusqu'à l'hiver.

Dans cette saison, on fait le triage des brins. La filasse provenant de ce triage est peignée à l'aide d'un instrument garni de pointes de fer très-aiguës et serrées, qui enlèvent les dernières parties ligneuses encore adhérentes aux fibres corticales. Enfin la filasse nettoyée et polie, est livrée aux femmes qui la filent au fuseau tournant.

Le tissage s'effectue suivant la finesse du fil et l'usage qu'on veut faire de l'étoffe. On peut produire un linge fin, souple, durable, capable de rivaliser avec les toiles de chanvre ; mais habituellement on se contente de fabriquer des toiles plus grossières, applicables aux emplois domestiques et aux emballages. E. K.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur l'anthracène; réponse à la Note de M. FRITZSCHE, par M. BERTHELOT (1).

L'anthracène de M. Anderson, le carbure que j'ai désigné sous ce nom et formé synthétiquement par diverses méthodes, l'anthracène de M. Limpricht, enfin le carbure $C^{28}H^{10}$ de M. Fritzsche, ne sont qu'un seul et même corps. Je m'en suis assuré par un examen comparatif de toutes ces substances.

La purification de ce carbure est très-difficile : ce qui explique les légères variations observées dans ses propriétés, et la distinction que M. Fritzsche voudrait établir entre son carbure et l'anthracène (2), distinction que j'avais été d'abord disposé à admettre sur son autorité.

Sans vouloir répondre autrement à la note du savant russe, qui renferme diverses inexactitudes, mais dont la discussion offrirait peu d'intérêt pour le public, je me bornerai à renvoyer à la publication complète de mes recherches sur l'anthracène, lesquelles vont paraître dans ce Recueil, et à reproduire, en attendant, la note suivante, extraite des *Comptes rendus*, t. LXV, p. 510 (septembre 1867).

« Dans les premiers essais que j'ai faits avec le réactif de M. Fritzsche et au moyen d'un échantillon donné par son auteur, j'ai observé à plusieurs reprises des échantillons d'anthracène fusibles à 210°, doués des caractères ordinaires, mais fournissant des lamelles bleues, circonstance qui m'avait inspiré quelques doutes sur l'identité de l'anthracène et du carbure de M. Fritzsche. Mais, depuis, j'ai reconnu qu'il suffisait de faire recristalliser une fois dans l'alcool mes échantillons, pour obtenir un carbure capable de fournir des lamelles d'un rose violacé sans aucun mélange. »

Il est fort désirable que M. Fritzsche fasse connaître la préparation de son intéressant réactif, afin de permettre à tout le monde de répéter ses expériences.

(1) Note adressée à la commission de rédaction du *Bulletin*.
(2) Voir dans ce volume, p. 195 (septembre 1867).

Sur divers carbures contenus dans le goudron de houille,
par M. BERTHELOT.

Dans le cours de mes études sur les actions réciproques des carbures d'hydrogène, j'ai été conduit à exécuter de nombreuses expériences sur les produits contenus dans le goudron de houille. Je me suis spécialement attaché à rechercher parmi ces produits les carbures qui résultent des actions réciproques entre la benzine, l'éthylène, le formène, ainsi que les dérivés pyrogénés formés par la condensation de ces premiers composés; je voulais contrôler par là mes premiers travaux et soumettre à une vérification étrangère les faits et les théories qui en résultent. Ces recherches m'ont conduit, en effet, d'une part, à reconnaître certains carbures prévus par la théorie, mais qui n'avaient pas été observés jusqu'à ce jour dans le goudron de houille, tels que le styrolène et l'hydrure de naphtaline; d'autre part, j'ai dû faire une étude nouvelle de la préparation de certains carbures contestés, tels que le cymène, ou mal connus, tels que l'anthracène. Enfin, les mêmes recherches m'ont amené à découvrir des carbures inconnus jusqu'ici, tels que le fluorène et surtout l'acénaphtène, lequel présente une grande importance au point de vue de la théorie générale, et en raison de sa reproduction synthétique par l'union de la naphtaline et de l'éthylène.

Je vais exposer les résultats de mes expériences :

I. *Styrolène*, $C^{16}H^{8}$.

La découverte de ce carbure dans le goudron de houille, et les procédés qui permettent de l'extraire et de le caractériser, ont déjà été exposés dans le présent Recueil (nouv. sér., t. VI, p. 296 [1866]).

II. *Cymène*, $C^{20}H^{14}$.

J'ai également exposé la préparation du cymène au moyen du goudron de houille (t. VII, p. 44 [1867]). Après avoir constaté la composition de ce carbure et reconnu la ressemblance de ses réactions générales avec celles des carbures benzéniques (action de l'acide azotique, de l'acide sulfurique, du potassium, etc.), j'ai cru devoir en faire une étude plus spéciale, afin d'en fixer la constitution. En effet, il existe plusieurs carbures métamères représentés par la formule $C^{20}H^{14}$ et comparables aux carbures benzéniques.

Tels sont par exemple :

Le méthylcumolène ou cymène véritable	$C^{18}H^{10}(C^2H^4)$,
L'éthylxylène	$C^{16}H^8(C^4H^6)$,
Le propyltoluène	$C^{14}H^6(C^6H^8)$,
La butylbenzine	$C^{12}H^4(C^8H^{10})$,
La diéthylbenzine	$C^{12}H^4[C^4H^4(C^4H^6)]$.

C'est seulement par l'étude des dédoublements et des décompositions que la constitution réelle du carbure signalé plus haut peut être fixée sans retour.

A cet effet, j'ai eu recours à la méthode universelle de réduction que j'ai découverte (1). J'ai donc chauffé le cymène du goudron de houille avec 80 fois son poids d'une solution aqueuse, saturée à froid, d'acide iodhydrique ; j'ai opéré à la température de 280°, dans des tubes de verre excessivement résistants et remplis à l'avance d'acide carbonique. Après refroidissement, j'ai ouvert les tubes, dans lesquels s'était développé un volume énorme de gaz. J'ai recueilli les gaz et isolé le liquide hydrocarboné.

Le gaz était constitué par de l'hydrogène sensiblement pur. Le liquide était formé, presque en totalité, par de l'hydrure de décylène

$$C^{20}H^{22},$$

qui bouillait entre 155 et 160°, et possédait tous les caractères du carbure des pétroles. Il n'était attaqué, soit à la température ordinaire, soit à une douce chaleur, ni par l'acide azotique fumant, ni par l'acide sulfurique fumant, ni par leur mélange. Le brome était également sans action à froid. La formation de ce carbure répond à l'équation suivante :

$$\underset{\text{Cymène.}}{C^{20}H^{14}} + 4H^2 = \underset{\text{Hydrure de décylène.}}{C^{20}H^{22}}.$$

J'ai confirmé cette équation, en dosant l'iode mis à nu dans la réaction, au moyen d'une solution étendue d'acide sulfureux. Le poids de cet iode indique en effet la quantité d'acide iodhydrique décomposé pour fournir de l'hydrogène, dont une partie se fixe sur le cymène, tandis que le reste devient libre. Or la dernière proportion a été mesurée directement ; en déduisant l'iode correspondant à l'hydrogène libre de celui qui a été dosé par l'acide sulfureux, on trouve le poids de l'iode correspondant à l'hydrogène fixé sur le cymène. Ce poids s'accorde exactement avec l'équation précédente.

La transformation à peu près intégrale du carbure extrait du gou-

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 760 (1867).

dron de houille en hydrure de décylène, sous l'influence de l'acide iodhydrique, prouve que ce carbure est constitué surtout par la tétraméthylbenzine. En effet, dans ces conditions, la diéthylbenzine et les autres métamères ne se changent que partiellement en hydrure de décylène; une portion toujours notable des carbures complexes se dédoublent sous l'influence de l'acide iodhydrique, en reproduisant les hydrures saturés qui répondent aux deux carbures générateurs (1).

La théorie générale que j'ai proposée (2) pour expliquer la présence des homologues de la benzine dans le goudron de houille trouve donc une nouvelle vérification dans la présence du cymène.

J'ajouterai que la même théorie conduit à regarder comme probable la présence des divers métamères du cymène dans le goudron de houille. Or, l'expérience n'est point contraire à cette conséquence; car elle indique, en même temps que l'existence prédominante de la tétraméthylbenzine, la présence probable d'une petite quantité de carbures métamères.

En effet, la masse principale du carbure décrit précédemment, soumise à l'action d'un excès d'acide iodhydrique, se change en hydrure de décylène; mais il apparaît dans sa décomposition une très-petite quantité d'un carbure forménique très-volatil (hydrure d'hexylène?). Cette circonstance me porte à admettre dans le cymène du goudron de houille la présence de quelqu'un de ses métamères, mélangé en faible proportion. Je suis même porté à regarder ce métamère comme n'étant autre que la diéthylbenzine, à cause de la parenté étroite qui existe entre la diéthylbenzine et la naphtaline, carbure contenu en si grande quantité dans le goudron de houille. L'un et l'autre de ces carbures dérivent en effet de l'union de 2 molécules éthyliques et de 1 molécule benzénique :

Naphtaline	$C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]$,
Diéthylbenzine	$C^{12}H^4[C^4H^4(C^4H^6)]$.

Or, il suffit de concevoir l'hydrogénation de la naphtaline pour passer de ce carbure à la diéthylbenzine. J'ai observé, en effet, que cette hydrogénation s'effectue sous l'influence de l'acide iodhydrique, c'est-à-dire, en définitive, par la réaction de l'hydrogène naissant sur la naphtaline. On conçoit dès lors que cette même hydrogénation puisse avoir lieu dans le cours des réactions pyrogénées.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 787 (1867).
(2) *Voir* dans ce Recueil, t. VII, p. 113 (1867).

Si ces vues sont exactes, il est probable que les huiles du goudron de houille contiennent également de l'éthylbenzine

$$C^{12}H^4(C^4H^6),$$

c'est-à-dire le produit normal de l'hydrogénation du styrolène,

$$C^{12}H^4(C^4H^4)(—),$$

puisque le styrolène existe réellement dans le goudron de houille.

On peut encore invoquer à l'appui de cette opinion la présence de la naphtaline dans le goudron de houille; car la naphtaline, soumise à l'influence de certains agents hydrogénants, se change, comme je l'ai reconnu (1), en éthylbenzine et hydrure d'éthylène.

Ainsi se trouveraient expliquées les grandes difficultés que l'on a rencontrées jusqu'ici dans la préparation du xylène pur ou diméthylbenzine, ce carbure étant isomérique avec l'éthylbenzine, quoique un peu moins volatil.

Beaucoup d'autres cas de métamérie, analogues aux précédents et produits par les mêmes réactions générales, doivent encore exister parmi les carbures du goudron de houille.

III. *Hydrures de naphtaline*, $C^{20}H^{10}$ et $C^{20}H^{12}$.

Voici d'autres corps, prévus par la théorie des actions réciproques des carbures d'hydrogène, soit entre eux, soit avec l'hydrogène, et qui se rencontrent en effet dans le goudron de houille; je veux parler des hydrures dérivés des carbures incomplets, tels que la naphtaline, l'acénaphtène, l'anthracène, etc. Je vais m'attacher spécialement aux hydrures de naphtaline.

Lorsque la naphtaline est soumise à l'influence ménagée des agents hydrogénants, et spécialement à celle de l'acide iodhydrique, ou bien encore aux réactions successives du potassium et de l'eau, elle se change en un hydrure, $C^{20}H^{10}$:

$$C^{20}H^8 + H^2 = C^{20}H^{10}.$$

La formation d'un second hydrure, $C^{20}H^{12}$, est probable (*voir* la théorie des corps aromatiques, t. VII, p. 318 [1867] de ce Recueil), quoique je n'aie pas encore réussi à isoler cet hydrure à l'état de pureté.

L'existence des mêmes hydrures de naphtaline dans le goudron de houille peut donc être prévue. Elle est encore prévue, en tant que le

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 788 (1867).

premier hydrure, $C^{20}H^{10}$, représente un polymère de l'acétylène (t. VII, p. 308, de ce Recueil, 1867).

J'ai réussi à confirmer ces prévisions et à extraire du goudron de houille un carbure nouveau, qui offre la composition et les propriétés de l'hydrure de naphtaline $C^{20}H^{10}$.

Ce carbure peut être isolé en suivant exactement la même marche que pour le cymène, mais en dirigeant l'attention sur les carbures volatils entre 200 et 210°. Ce sont surtout les huiles lourdes qui peuvent fournir l'hydrure de naphtaline en proportion notable.

Après avoir rectifié ces huiles à plusieurs reprises et isolé la partie qui bout entre 200 et 220°, on l'agite avec des solutions alcalines, puis avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. On rectifie alors de nouveau et on précipite la naphtaline, à l'aide de traitements réitérés, par une solution alcoolique d'acide picrique, jusqu'à ce qu'on ait obtenu un carbure privé d'action sur ce réactif.

Ce carbure, qui bout vers 205°, répond à la composition $C^{20}H^{10}$; il est identique avec celui qui résulte de la réaction ménagée de la naphtaline sur l'acide iodhydrique. C'est un liquide doué d'une odeur forte et désagréable, tout à fait distincte de celle du cumolène. Il se dissout à froid dans l'acide azotique fumant, avec dégagement de chaleur, mais sans production de vapeur nitreuse, pourvu que l'on ait soin de faire le mélange peu à peu et en refroidissant le tout. Le produit nitré résultant est liquide.

L'acide sulfurique fumant et même l'acide ordinaire dissolvent l'hydrure de naphtaline, surtout avec le concours d'une légère chaleur. Le brome l'attaque immédiatement, avec dégagement d'acide bromhydrique. Ce carbure ne précipite pas, lorsqu'on le mélange avec une solution alcoolique d'acide picrique. Il ne forme pas non plus, avec l'iodure de potassium ioduré, d'iodure cristallisé.

La propriété la plus frappante de l'hydrure de naphtaline est la suivante : ce carbure, chauffé au rouge dans un tube de verre scellé, régénère la naphtaline :

$$\underset{\text{Hydrure de naphtaline.}}{C^{20}H^{10}} = \underset{\text{Naphtaline.}}{C^{20}H^{8}} + H^{2}.$$

D'après les essais auxquels je me suis livré, il semble exister aussi dans le goudron de houille un autre hydrure liquide, $C^{20}H^{12}$, correspondant au perchlorure de naphtaline, $C^{20}H^{8}Cl^{4}$. Le point d'ébullition de cet hydrure est compris entre celui du cymène, $C^{20}H^{14}$, et celui du premier hydrure de naphtaline, $C^{20}H^{10}$. Mais le nouveau corps a

tellement d'analogies avec ces deux autres carbures, que la séparation d'un tel carbure, au sein d'un pareil mélange, ne peut guère être réalisée avec certitude, dans l'état actuel de nos connaissances.

Quoi qu'il en soit, il demeure établi que les hydrures de naphtaline, ou tout au moins le premier d'entre eux, accompagnent la naphtaline dans le goudron de houille. J'ajouterai encore, pour n'y plus revenir, que la présence dans le goudron de houille d'un *hydrure d'acénaphtène*, $C^{24}H^{12}$ (1), liquide bouillant vers 250 à 260°, et celle de l'*hydrure d'anthracène*, $C^{28}H^{14}$ (2), liquide bouillant vers 285°, me paraissent également probables. J'admets l'existence de ces corps, d'après l'examen que j'ai fait des huiles lourdes volatiles entre 250 et 300°, et leur comparaison avec les hydrures qui résultent de l'action ménagée de l'acide iodhydrique sur l'acénaphtène et sur l'anthracène.

IV. *Anthracène*, $C^{28}H^{10}$.

Dans la distillation du goudron de houille, on obtient, après la naphtaline, des carbures solides et lamelleux, que l'on débarrasse par pression ou par essorage des liquides dont ils sont imprégnés. La masse ainsi préparée constitue ce que l'on appelle l'*anthracène brut*. C'est un mélange d'un grand nombre de corps distincts, carbures et composés oxygénés. J'en ai déjà dit quelques mots dans ce Recueil et je n'ai pas cessé de m'en occuper pendant plus d'une année, et je me propose d'exposer aujourd'hui les résultats définitifs de mes expériences.

Je rappellerai d'abord que M. Anderson a retiré de l'anthracène brut, il y a quelques années, par une série de cristallisations dans les huiles légères de houille, un carbure déterminé qu'il a désigné spécialement sous le nom d'*anthracène* : ce nom avait été déjà employé par MM. Dumas et Laurent pour désigner un carbure analogue.

D'après M. Fritzsche, le carbure précité est encore un mélange ; car ce savant a réussi à en séparer cinq ou six nouveaux principes définis, qu'il distingue par diverses propriétés, et spécialement à l'aide d'un nouveau réactif nitré dont le mode de préparation n'est pas encore connu (3). Dans un voyage que ce savant distingué a fait récemment à Paris, il a bien voulu me communiquer quelques-unes des réactions qu'il a

(1) La théorie indique encore l'existence de deux autres hydrures d'acénaphtène, $C^{24}H^{14}$ et $C^{24}H^{16}$ (*voir* plus loin, p. 255).

(2) Probablement identique avec le ditolyle de M. Fittig.

(3) *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg*, 12 mars 1867. — *Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris*, t. LXIV, p. 1037 (1867), et dans ce volume, p. 191, 192 et 195 (1867).

découvertes et un échantillon de son réactif. Guidé par ces indications, j'ai repris l'étude des produits que j'avais obtenus précédemment dans les actions réciproques des carbures d'hydrogène, et spécialement celle du carbure auquel j'avais attribué le nom d'*anthracène*: j'ai soumis tous ces corps à de nouvelles purifications, de façon à les amener au même état de pureté que les produits définis par M. Fritzsche. Ce sont ces nouveaux résultats que je vais développer ici. J'exposerai d'abord la préparation de l'anthracène pur; j'établirai ses relations chimiques avec le toluène et avec la benzine, soit par analyse, soit par synthèse, relations entièrement conformes à celles que j'avais définies par mes expériences antérieures et qui fixent la formule et la constitution de ce carbure; enfin j'en décrirai les propriétés chimiques et physiques les plus générales.

1. *Préparation de l'anthracène pur*. — La préparation de l'anthracène pur est longue et pénible. On peut la réaliser avec certitude, en suivant la marche que voici :

1° On prend la matière solide, qui passe après la naphtaline, dans la distillation du goudron de houille, c'est-à-dire l'anthracène brut, et on distille cette substance avec précaution. On recueille séparément ce qui passe depuis 340° jusqu'au point d'ébullition du mercure, et on continue encore la distillation pendant quelque temps, après que ce point a été atteint. On reprend le produit distillé entre ces limites, et on le distille de nouveau jusqu'à ce que le thermomètre, placé dans la cornue, marque 350°. Ce qui reste alors *dans la cornue* est constitué en grande partie par de l'anthracène proprement dit.

2° On fait bouillir cette masse avec de l'huile légère de houille (portion volatile entre 120 et 150°), et on filtre la liqueur bouillante. Par refroidissement elle se prend en une masse cristalline. On exprime le tout sous la presse, et jusqu'à ce que la substance placée entre des papiers buvards cesse de les tacher. On répète quatre ou cinq fois ces opérations : dissolution, cristallisation, expression de la matière.

Le produit final obtenu est jaunâtre; il fournit avec le réactif anthracénonitré de M. Fritzsche de belles lamelles rhomboïdales, tantôt violettes, tantôt simplement bleues, mais que je regarde, dans tous les cas, comme produites par l'anthracène souillé par des traces de matières étrangères. Une ou deux nouvelles cristallisations dans les huiles légères de houille ne modifient que légèrement le produit; la teinte des lamelles formées par le réactif se rapprochant peu à peu d'une teinte violette, sans parvenir encore à la belle couleur rose violacée qui caractérise l'anthracène pur.

3° A ce moment, c'est-à-dire après 4 ou 5 cristallisations dans l'huile de houille, il faut changer de dissolvant. L'alcool, qui aurait été peu efficace au début de la purification, devient, au contraire, très-utile vers la fin. Une seule cristallisation dans l'alcool fournit alors l'anthracène à peu près pur, très-nettement cristallisé en lamelles rhomboïdales à arêtes bien définies, et capable de produire, avec le réactif anthracénonitré, des lamelles rhomboïdales d'un rose violacé tout à fait caractéristique.

L'anthracène ainsi purifié peut être employé dans la plupart des réactions. Cependant il est encore teinté en jaune, et il ne manifeste pas la fluorescence violette de l'anthracène absolument pur. Des cristallisations réitérées dans l'alcool permettent à la rigueur de compléter la purification. Mais pour obtenir alors du premier coup le corps tout à fait pur, il vaut mieux le soumettre à une sublimation ménagée.

4° A cet effet, on introduit le produit, purifié par les opérations précédentes, dans une cornue tubulée, de grandeur telle que la matière fondue en remplisse environ la dixième partie. On chauffe la matière avec un bec de gaz, de façon à la maintenir à une température un peu supérieure à celle de la fusion, sans atteindre cependant celle de l'ébullition. Dans ces conditions, l'anthracène se sublime lentement et vient se condenser dans le col de la cornue. Quand celui-ci est rempli par les lamelles minces et légères de l'anthracène, on éteint le bec de gaz et on laisse refroidir. On détache alors, par de légères secousses, le produit sublimé, et on le fait tomber dans un petit flacon à large ouverture ; puis on recommence la sublimation.

Les premières parties d'anthracène ainsi obtenues étaient absolument pures, en lamelles brillantes, incolores, douées d'une belle fluorescence violette. Elles formaient avec le réactif de M. Fritzsche des lamelles d'un rose violacé, sans aucun mélange.

Cependant, en répétant à plusieurs reprises la sublimation, on finit par obtenir des produits offrant une très-légère nuance jaune, quoique constitués encore par de l'anthracène pur. On peut les blanchir par une nouvelle sublimation.

Dans tous les cas, on arrête alors l'opération, et on fait redissoudre dans l'huile légère de houille le contenu fortement coloré de la cornue. Après une nouvelle cristallisation de ce résidu dans l'alcool, on recommence la purification par sublimation.

En suivant la marche qui vient d'être indiquée, on obtient, à coup sûr et sans tâtonnement, l'anthracène pur. Au contraire, ce résultat ne peut pas toujours être réalisé lorsqu'on se borne à traiter par les dissol-

vants les produits bruts extraits du goudron de houille. En effet, ces produits sont très-compliqués, et il arrive souvent que les traitements réitérés faits au moyen d'un dissolvant convergent vers des carbures fort différents de l'anthracène véritable.

Exposons maintenant les propriétés de l'anthracène préparé comme il vient d'être dit.

2. *Propriétés physiques.* — C'est un carbure cristallisé, d'un blanc éclatant, lamelleux, doué d'une fluorescence violette qui se manifeste seulement lorsque le carbure est absolument pur. Cristallisé uniquement dans l'alcool, l'anthracène conserve souvent une légère teinte jaune, qui fait disparaître la fluorescence violette. Il cristallise en tables rhomboïdales, souvent tronquées sur deux sommets, ce qui leur donne une apparence d'hexagone au foyer du microscope. Du reste, cette même apparence cristalline appartient à un grand nombre de carbures pyrogénés. Observée sur l'anthracène, elle n'est bien définie que lorsque le carbure est très-pur; autrement, celui-ci se présente en lamelles à faces courbes et contournées, mal définies.

3. *Action de la chaleur.* — Soumis à l'action de la chaleur, l'anthracène fond, un peu au-dessus de 200°, en un liquide limpide, mais qui se colore assez rapidement sous l'influence de la chaleur. Ce liquide cristallise de nouveau par le refroidissement, et un thermomètre plongé dans la masse se maintient vers 210° (1), pendant la solidification. Les points de fusion et de solidification de l'anthracène sont d'ailleurs difficiles à définir rigoureusement.

A 100°, dans un tube plongé au fond d'un bain-marie bouillant, l'anthracène n'éprouve aucune volatilisation sensible. Mais le carbure maintenu en fusion, c'est-à-dire vers 210° à 220°, se sublime très-aisément, en répandant une odeur fétide et irritante, et en fournissant de petits cristaux lamelleux, brillants et micacés. Si l'on porte la température jusque vers le point d'ébullition du mercure, l'anthracène entre en ébullition et distille sous la forme d'une masse d'un blanc jaunâtre, à aspect cristallin. Cependant, une portion notable s'altère toujours pendant cette opération.

Aussi doit-on purifier l'anthracène par une sublimation opérée à une température inférieure à son point d'ébullition, si on veut l'obtenir incolore.

Le point d'ébullition de l'anthracène donne lieu à quelques remarques intéressantes. En effet, ce point est beaucoup plus élevé que celu

(1) Température corrigée.

qui semblerait devoir répondre à la formule $C^{28}H^{10}$, comme il résulte des rapprochements suivants entre les carbures qui dérivent du toluène par une déshydrogénation progressive.

Le ditolyle, $(C^{14}H^7)^2$ ou $C^{28}H^{14}$, carbure que je regarde comme représentant un hydrure d'anthracène, bout vers 280°.

Le stilbène ou ditoluylène, $(C^{14}H^6)^2$ ou $C^{28}H^{12}$, bout vers 292°.

Il semble donc que l'anthracène, $(C^{14}H^5)^2$ ou $C^{28}H^{10}$, devrait bouillir vers 305 ou 310°.

On pourrait encore calculer le point d'ébullition de l'anthracène par d'autres analogies; on arriverait, dans tous les cas, à un point d'ébullition voisin de 310 ou 320°. Or ce point est bien éloigné de la température de 360°, au voisinage de laquelle distille l'anthracène. Ainsi, je suis porté à croire que l'anthracène éprouve, avant d'entrer en ébullition, quelque changement analogue à ceux que subissent le phosphore, le soufre ou le styrolène. Il semble qu'il soit aussi transformé par la chaleur en un corps polymère, lequel reviendrait à l'état d'anthracène sous l'influence de la distillation.

Une telle transformation de l'anthracène en polymère s'accorde avec la constitution que j'attribue à ce carbure (*voir* t. VII, p. 310 [1867]), parce qu'il représente un composé incomplet et dès lors susceptible de polymérie. Elle s'accorde également avec la métamorphose du même carbure en un corps beaucoup moins soluble, sous l'influence de la lumière, métamorphose observée par M. Fritzche. Enfin je citerai, à l'appui de cette opinion, mes propres observations, relatives à l'action de l'iode et à celle de l'acide iodhydrique, lesquels fournissent avec l'anthracène des dérivés polymériques, comme je l'exposerai tout à l'heure.

4. *Dissolvants.* — L'anthracène est très-peu soluble dans la plupart des dissolvants, à la température ordinaire. Mais l'alcool bouillant et surtout les huiles légères de houille, à l'ébullition, le dissolvent en quantité plus grande. Il se dépose de nouveau et presque en totalité pendant le refroidissement.

5. *Action des réactifs généraux.* — Je citerai l'acide sulfurique fumant, l'acide sulfurique ordinaire, l'acide azotique fumant, le brome, l'iode, le potassium.

1° L'anthracène pur, chauffé légèrement avec l'*acide sulfurique* fumant, s'y dissout peu à peu complétement, en formant une solution verdâtre.

Cette dissolution peut être étendue d'eau, sans fournir aucun précipité : elle renferme un acide anthracéno-sulfurique. L'acide

sulfurique ordinaire donne lieu à des phénomènes et à une combinaison semblables.

La coloration verte qui se développe d'abord au contact de l'anthracène et de l'acide sulfurique, me paraît due à la présence d'une trace de composés nitreux. En effet, avec l'acide sulfurique pur, la couleur est simplement jaune, tandis que l'addition d'une trace d'acide azotique donne aussitôt à toute la masse une teinte d'un gris violacé très-intense.

Cette remarque ne s'applique pas, d'ailleurs, seulement à la solution sulfurique de l'anthracène, mais à celle d'une multitude d'autres carbures d'hydrogène. Les colorations vertes, bleues, violettes que présentent ces solutions sont dues le plus souvent à la présence d'une trace de composés nitreux ; j'en citerai plus loin divers autres exemples.

2° L'anthracène est attaqué par l'acide azotique fumant avec une extrême violence; il se produit le bruit d'un fer rouge plongé dans l'eau. Le carbure se dissout avec formation de divers composés nitrés et oxygénés cristallisables. On sait que M. Anderson a fait une étude spéciale de ces composés (1).

3° Le brome attaque violemment l'anthracène, avec dégagement d'acide bromhydrique et formation de divers corps bromés.

4° L'anthracène pur chauffé avec de l'iode, à feu nu, est bientôt attaqué, avec dégagement d'acide iodhydrique et formation d'une matière charbonneuse.

A 100°, l'iode agit déjà sur l'anthracène, en produisant une matière brune, insoluble, renfermant une certaine quantité d'iode en combinaison.

Il résulte de ces faits que l'anthracène, comme le styrolène, éprouve, sous l'influence de l'iode, une transformation qui donne naissance à des polymères du carbure ou à leurs dérivés.

5° Le potassium, chauffé avec l'anthracène, forme un composé noir, analogue aux dérivés potassiques de la naphtaline et du cumolène.

6. *Réactifs nitrés spéciaux.* — Un grand nombre de composés nitrés forment avec l'anthracène des combinaisons particulières. Je citerai seulement ici l'acide picrique et le réactif *anthracénonitré* de M. Fritzsche.

Dissous dans l'alcool bouillant, en présence de l'acide picrique, et de façon à obtenir une liqueur à peu près saturée, l'anthracène fournit

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 301 (1862).

un picrate d'anthracène, cristallisé en belles aiguilles rouges, et qui a été décrit précédemment (*voir* dans ce Recueil, t. VII, p. 34 [1867]). On a dit également comment un excès d'alcool dédouble avec une grande facilité cette combinaison.

Un autre composé, plus caractéristique encore pour l'anthracène absolument pur, est celui que ce carbure forme avec le nouveau réactif anthracénonitré. Il suffit de verser une goutte de la dissolution de ce réactif dans le toluène sur une parcelle d'anthracène placée au foyer du microscope, pour voir apparaître, soit immédiatement, soit par évaporation spontanée, de belles lamelles rhomboïdales, d'une teinte rose-violacé. Mais, pour peu que l'anthracène ne soit pas absolument pur, il fournit en même temps, avec le réactif, un composé moins soluble, dérivé d'un autre carbure, et qui se précipite d'abord, sous la forme de minces lamelles prismatiques brunes; cependant les lamelles violettes anthracéniques ne tardent pas à se déposer, par suite de l'évaporation spontanée de la liqueur.

A un degré de purification un peu moins avancé, l'anthracène du goudron de houille ne fournit plus de lamelles roses, mais seulement de belles lamelles bleues, semblables d'aspect aux lamelles roses, et qui me paraissent être, au moins dans certains cas, constituées par de l'anthracène associé à une très-petite quantité de matières étrangères. Enfin, quand les matières étrangères sont plus abondantes, toute réaction spécifique de l'anthracène cesse de se manifester avec le réactif de M. Fritzsche, bien que la masse principale puisse encore être formée par l'anthracène.

7. *Constitution de l'anthracène.* — Jusqu'ici j'ai décrit très-minutieusement la préparation et les réactions du carbure que je désigne sous le nom d'anthracène. Il me reste maintenant à démontrer que ce carbure est bien identique avec le composé désigné sous cette dénomination dans les Mémoires précédents, lequel représente un dérivé normal du toluène (t. VII, p. 223 [1867]) :

$$2C^{14}H^{8} = C^{28}H^{10} + 3H^{2}.$$

Il se forme également par la réaction de l'éthylène sur la benzine (t. VII, p. 279 et 283 [1867]) :

$$2C^{12}H^{6} + C^{4}H^{4} = C^{28}H^{10} + 3H^{2},$$

par celle du styrolène sur la benzine (tome VII, p. 288),

$$C^{16}H^{8} + C^{12}H^{6} = C^{28}H^{10} + 2H^{2},$$

et par un grand nombre d'autres réactions pyrogénées exposées dans le présent Recueil.

J'ai obtenu cette démonstration à la fois à l'aide des méthodes synthétiques et à l'aide des méthodes analytiques.

En effet, l'anthracène préparé, soit par l'action de la chaleur sur le toluène, soit par l'union du styrolène avec la benzine, offre les diverses propriétés physiques et chimiques de l'anthracène extrait du goudron de houille, à l'aide des procédés décrits précédemment.

La réaction de M. Fritzsche, de même que toutes les autres, peut être reproduite sur le carbure que j'ai préparé, soit avec le toluène, soit avec le styrolène et la benzine. Mais, en opérant sur le carbure obtenu dans ces circonstances, de même que sur le carbure obtenu dans les traitements du goudron de houille, la réaction précédente est délicate et demande quelques précautions pour être reproduite. Si l'on se bornait à purifier le carbure dérivé du styrolène et de la benzine par une distillation, suivie d'une seule cristallisation dans les dissolvants, on obtiendrait seulement avec le réactif de belles lamelles bleues ; de même que si l'on opérait sur le carbure du goudron de houille incomplétement purifié. Ce n'est que par une suite méthodique de traitements, semblables à ceux qui ont été décrits pour le carbure du goudron de houille, que l'on amène l'anthracène, formé dans les réactions pyrogénées, à offrir les lamelles roses violacées, avec leur nuance spécifique.

Au contraire, j'ai vérifié qu'il est très-facile d'obtenir du premier coup ces lamelles avec leur teinte propre et tous leurs caractères, lorsqu'on prépare l'anthracène au moyen du toluène chloré, en décomposant celui-ci par l'eau dans un tube scellé que l'on chauffe vers 200° (1).

A ces preuves synthétiques on peut joindre des preuves analytiques, non moins décisives et exécutées sur le carbure même extrait du goudron de houille; je veux parler des réactions que l'anthracène éprouve sous l'influence de l'acide iodhydrique.

En effet, l'anthracène, chauffé à 280°, avec 100 fois son poids d'acide iodhydrique, se transforme en donnant naissance à trois carbures nouveaux, tous trois appartenant à la série forménique, et que j'ai séparés à l'aide d'une double série de distillations fractionnées. Ce sont :

1° L'hydrure de tétradécylène, $C^{28}H^{30}$, produit principal, qui bout vers 240°.

$$\underset{\text{Anthracène.}}{C^{28}H^{10}} + 10H^{2} = \underset{\text{Hydrure de tétradécylène.}}{C^{28}H^{30}};$$

(1) Limpricht, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 307.

2° L'hydrure d'heptylène, $C^{14}H^{16}$, qui bout vers 95°, peu abondant,

$$C^{28}H^{10} + 11H^2 = 2C^{14}H^{16};$$

3° Et un carbure oléagineux, presque solide, assez abondant, qui ne distille pas encore à 360°, et qui répond probablement à la formule

$$C^{56}H^{58},$$

c'est-à-dire qu'il semble dériver de la condensation de 2 molécules d'anthracène,

$$2C^{28}H^{10} + 18H^2 = C^{56}H^{58}.$$

Ce carbure offre, en effet, la composition et les propriétés générales des carbures forméniques : même résistance aux acides sulfurique fumant, azotique fumant, au brome, etc. Je pense qu'il dérive d'un premier carbure, polymère de l'anthracène, et formé d'abord sous l'influence de l'iode, conformément à ce qui a été dit tout à l'heure.

Les expériences qui précèdent avaient été exécutées d'abord avec de l'anthracène purifié par les procédés de M. Anderson; je les ai reproduites récemment avec de l'anthracène absolument pur.

En opérant avec de l'anthracène purifié par les procédés de M. Anderson, et mis en présence de 20 parties d'hydracide à 280°, j'ai obtenu :

1° Une quantité considérable de toluène, produit principal, engendré par dédoublement,

$$\underset{\text{Anthracène.}}{C^{28}H^{10}} + 3H^2 = \underset{\text{Toluène.}}{2C^{14}H^8};$$

2° Une trace de benzine,

$$\underset{\text{Anthracène.}}{C^{28}H^{10}} + 4H^2 = \underset{\text{Benzine.}}{2C^{12}H^6} + \underset{\text{Hydrure d'éthylène.}}{C^4H^6}$$

3° Et une petite quantité d'un carbure liquide, offrant les propriétés de l'hydrure d'anthracène, $C^{28}H^{14}$.

Ces diverses expériences confirment, par voie d'analyse, les résultats relatifs à la formation de l'anthracène, soit au moyen du toluène décomposé par la chaleur, soit au moyen de la benzine et de l'éthylène, expériences rappelées plus haut. Elles commencent ainsi à fixer d'une manière définitive la vraie formule et la constitution véritable de l'anthracène,

$$\underset{\text{Anthracène.}}{C^{28}H^{10}} = \underset{\text{Acétylodiphénylène.}}{C^{12}H^4(C^{12}H^4[C^4H^2])}.$$

Tels sont les résultats fournis par l'étude de l'anthracène. J'ai développé ces résultats avec le plus grand soin, parce que ce carbure me

paraît le point de départ de toute une série de nouveaux carbures qui en dérivent.

En effet, l'examen des produits successifs fournis par la distillation de l'anthracène brut montre que ladite substance est un mélange et qu'elle fournit toute une série de carbures, volatils depuis 300° jusqu'à 400° et au-dessus. Les apparences de tous ces carbures sont à peu près les mêmes, ainsi que celles de leurs solutions alcooliques et de leurs combinaisons picriques. Traités par l'alcool, ces corps se séparent en divers produits, inégalement fusibles, solubles et volatils. Tous ces résultats concourent à indiquer l'existence de mélanges, sans doute fort complexes, tels que ceux qui constituent les homologues de la benzine dans les huiles légères de houille. Je suis porté à admettre de même l'existence des homologues de l'anthracène dans le goudron de houille :

$$C^{28}H^{10} + nC^2H^2.$$

La paranaphtaline, étudiée autrefois par M. Dumas, corps fusible vers 180°, et représentée par lui sous la formule

$$C^{30}H^{12},$$

formule que je propose d'écrire de la manière suivante :

$$C^{28}H^8(C^2H^4),$$

la paranaphtaline, dis-je, représenterait le second terme de la série (méthylanthracène).

Le rétène, corps fusible à 95° et représenté par la formule

$$C^{36}H^{18} = C^{28}H^{10} + 4C^2H^2,$$

c'est-à-dire

$$C^{28}H^8 \left\{ C^2H^2[C^2H^2[C^2H^2(C^2H^4)] \right\},$$

serait le quatrième terme de la série.

On peut même préciser davantage la génération théorique de ces carbures et indiquer par quelles méthodes synthétiques leur formation pourra être obtenue; il suffit de se reporter à la génération de l'anthracène au moyen du toluène. Deux molécules de toluène se soudent en effet, en perdant de l'hydrogène, pour constituer l'anthracène :

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^8 \\ C^{14}H^8 \end{matrix}\right\} - 3H^2 = C^{28}H^{10} = C^4H^2[C^{12}H^4(C^{12}H^4)].$$

De même 2 molécules de xylène doivent engendrer le carbure $C^{32}H^{14}$:

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{10} \\ C^{16}H^{10} \end{matrix}\right\} - 3H^2 = C^{32}H^{14} = C^4H^2[C^{14}H^6(C^{14}H^6)].$$

De même encore un carbure (rétène ou isomère),

$$C^{36}H^{18} = C^4H^2[C^{16}H^8(C^{16}H^8)]$$

dérivera de 2 molécules de cumolène, $C^{18}H^{12}$, etc.

Enfin deux carbures distincts de la série benzénique doivent s'associer, pour constituer les termes homologues intermédiaires, tels que les suivants :

$$\left.\begin{matrix}C^{14}H^8\\C^{16}H^{10}\end{matrix}\right\} - 3H^2 = C^{30}H^{12} = C^4H^2[C^{12}H^4(C^{14}H^6)],$$

$$\left.\begin{matrix}C^{14}H^8\\C^{18}H^{12}\end{matrix}\right\} - 3H^2 = C^{32}H^{14} = C^4H^2[C^{12}H^4(C^{16}H^8)],$$

$$\left.\begin{matrix}C^{16}H^8\\C^{18}H^{12}\end{matrix}\right\} - 3H^2 = C^{34}H^{16} = C^4H^2[C^{14}H^8(C^{16}H^8)].$$

Il faudrait encore joindre à cette liste les dérivés des métamères des carbures benzéniques, c'est-à-dire les dérivés de l'éthylbenzine, de l'éthyltoluène, etc.

On aperçoit ici l'existence d'une multitude de carbures pyrogénés, engendrés en vertu de certaines lois générales, qui sont celles de l'action réciproque des carbures d'hydrogène : tous ces carbures répondraient au même type que l'anthracène, et, par une filiation plus éloignée, au même type que l'acétylène :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\} - 3H^2 = C^4H^2.$$

La complexité des carbures du goudron de houille est donc facile à comprendre. Ce n'est pas tout : quelques-uns des carbures contenus dans l'anthracène brut représentent probablement des corps dérivés de la benzine, de l'anthracène lui-même et des autres corps pyrogénés déjà connus, par condensation et combinaison réciproque, accompagnée de fixation ou d'élimination d'hydrogène, mais suivant des rapports différents de ceux qui président à la formation de l'anthracène et de ses homologues. Plusieurs de ces corps représenteraient les hydrures de la série anthracénique. Il est facile de reconnaître qu'un certain nombre de ces carbures doivent offrir des relations de métamérie remarquables. Je me bornerai à en citer un seul exemple : la formule $C^{36}H^{12}$, attribuée au chrysène, représente une série de métamères tels que :

1° Le *triphénylène*, dérivé de la benzine seule,

$$C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^{12}H^4)],$$

et dont j'ai décrit la formation (1) et les métamorphoses.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4° sér., t. IX, p. 457 (1867).

2° L'*acétylophénylonaphtène*, dérivé de l'acétylène, de la benzine et de la naphtaline,

$$C^4H^2[C^{12}H^4(C^{20}H^6)];$$

3° Le *diacétylanthracène*, dérivé de l'acétylène et de l'anthracène,

$$C^4H^2[C^4H^2(C^{28}H^6)];$$

etc., etc.

L'existence de tous ces corps me paraît d'ailleurs probable, et leur mode de formation est indiqué par leur formule même.

Sans insister davantage sur les nombreux carbures dont le point d'ébullition, supérieur à celui du mercure, et la faible solubilité dans les dissolvants, rendent l'étude et la séparation fort difficiles, je vais maintenant parler de deux nouveaux carbures cristallisés, que j'ai découverts dans le goudron de houille, et dont la volatilité est comprise entre celle de la naphtaline et celle de l'anthracène : je veux dire le fluorène et l'acénaphtène. Le dernier de ces carbures est surtout remarquable; il peut être reproduit par synthèse, et son étude fournit de nouvelles preuves à l'appui de la théorie des actions réciproques entre les carbures d'hydrogène.

V. *Fluorène.*

Le fluorène est un nouveau carbure cristallisé, contenu dans l'anthracène brut et dans les huiles lourdes du goudron de houille.

1. *Préparation.* — On peut extraire le fluorène de l'anthracène brut, par des distillations fractionnées, dirigées de façon à isoler le produit définitivement volatil entre 300 et 310°; on fait ensuite recristalliser ce dernier corps à plusieurs reprises dans l'alcool. Au lieu d'opérer ainsi, j'ai trouvé préférable de retirer le fluorène des huiles lourdes, lesquelles jouent dans sa purification le rôle d'un premier dissolvant. Au surplus, voici la suite des diverses opérations qui conduisent à isoler le fluorène :

1° On opère sur les huiles lourdes, après les avoir séparées par essorage de la naphtaline et de l'anthracène bruts, et on distille ces huiles dans une cornue munie d'un thermomètre, en fractionnant les produits. On recueille séparément ce qui passe la première fois entre 300° et 350°, et on soumet ce liquide à une nouvelle rectification, en recueillant ce qui passe cette fois entre 300° et 340°. Le nouveau liquide, abandonné au repos, ne tarde pas à déposer une matière solide et cristalline.

2° Au bout de quelques jours, on jette le tout sur un filtre et on

laisse égoutter la masse ; puis on la place entre des papiers buvards, renouvelés à plusieurs reprises, de façon à absorber le liquide, et on termine en comprimant la substance, jusqu'à ce que les papiers buvards ne soient plus tachés.

3° On introduit alors la substance solide dans une cornue et on la distille avec un thermomètre ; on recueille séparément ce qui passe entre 300 et 305°.

4° On fait recristalliser ce produit dans l'alcool bouillant ; le fluorène se dépose sous la forme d'une substance blanche, lamelleuse, fusible à 112° degrés, très-fluorescente. Cependant le fluorène ainsi obtenu n'est pas encore tout à fait pur ; il renferme un corps oxygéné, dont la séparation complète est extrêmement difficile.

5° Pour réaliser cette séparation, on redistille le fluorène obtenu précédemment, et on recueille ce qui passe vers 300°.

6° Enfin on fait recristalliser une dernière fois le produit dans l'alcool.

2. *Propriétés physiques.* — Le fluorène ainsi préparé est un beau corps blanc, lamelleux ; il est doué d'une magnifique fluorescence violette, bien plus prononcée que celle de l'anthracène. Il possède une odeur pénétrante, fade et douceâtre en même temps que pénible à respirer ; cette odeur est facile à discerner parmi celles des vapeurs exhalées par les chaudières dans lesquelles on refond le bitume destiné aux trottoirs. Le fluorène fond à 113 degrés et bout vers 305 degrés (température corrigée). Ces deux nombres établissent une différence décisive entre le fluorène et tous les carbures connus.

Placé au fond d'une fiole que l'on chauffe au bain-marie, il se sublime très-lentement sous la forme de petites masses grenues, caractère qui le distingue de l'anthracène. Il est assez soluble dans l'alcool bouillant, mais peu soluble dans l'alcool froid.

3. *Réactions générales.* — L'*acide sulfurique* fumant et même l'acide sulfurique ordinaire dissolvent le fluorène, avec le concours d'une douce chaleur, et en prenant une coloration verte. Cette solution peut être étendue d'eau sans rien précipiter ; elle renferme un acide fluorénosulfurique. La coloration verte paraît due à la présence d'une trace de composés nitreux, car il suffit d'une petite quantité d'acide azotique pour l'exalter et la faire passer à une belle nuance violacée.

L'*acide azotique fumant* attaque violemment le fluorène et le dissout, en formant divers composés nitrés fort altérables et qui se précipitent par refroidissement. Ces composés, dissous dans l'huile légère de houille et mélangés avec l'anthracène sous le microscope, fournissent des aiguilles spécifiques, d'une teinte orangé-marron.

Le fluorène, chauffé avec l'*iode* à feu nu, est attaqué, avec dégagement d'acide iodhydrique et formation d'un produit charbonneux. Le même dérivé polymérique prend déjà naissance au bain-marie. Toutefois le fluorène est moins altérable dans ces conditions que l'anthracène.

Le *brome* attaque immédiatement le fluorène avec dégagement d'acide bromhydrique et production de composés bromés.

Le fluorène fondu est attaqué par le *potassium*, avec formation d'un composé noir. Au contraire, le *sodium* paraît sans action sur lui. Toutefois, il est difficile d'obtenir un échantillon de fluorène absolument inaltérable par le sodium, en raison de la présence du corps oxygéné déjà signalé.

4. *Réactifs nitrés spéciaux.* — Le fluorène dissous à chaud dans une solution alcoolique d'acide picrique saturée à froid, se dépose presque inaltéré pendant le refroidissement. Mais si l'on abandonne le tout à l'évaporation spontanée, il se forme peu à peu un picrate de fluorène, en belles aiguilles rouges. Ce picrate, une fois formé, est décomposé très-facilement par l'alcool en fluorène et acide picrique.

On obtient le même composé en dissolvant ensemble le fluorène et l'acide picrique dans une petite quantité d'huile légère de houille : la liqueur se colore aussitôt en rouge et laisse déposer les aiguilles de picrate en se refroidissant. Ce picrate est fort soluble dans l'huile de houille, circonstance dont il faut tenir compte dans sa préparation.

Le réactif anthracénonitré fournit avec le fluorène des lamelles rhomboïdales spécifiques, jaunes, avec une nuance brunâtre, mais qui présentent une teinte marron lorsqu'on les voit par la tranche. La même teinte s'observe à l'œil nu, lorsqu'on laisse la masse s'évaporer à sec sur une lame de verre. C'est là une réaction caractéristique du fluorène.

5. *Composition.* — Les analyses ont fourni pour le fluorène pur des nombres compris d'une part entre 93,5 et 94,0 de carbone, et d'autre part entre 6,5 et 6,2 d'hydrogène. Je n'oserais en conclure aucune formule, car la plupart des carbures pyrogénés offrent une composition voisine de ces limites. Je n'ai pas eu, d'ailleurs, ce carbure absolument pur à ma disposition en quantité suffisante pour étudier convenablement ses dérivés.

Cependant le fluorène me semble être un carbure de quelque importance. Non-seulement il existe dans le goudron de houille, mais il se produit dans la décomposition du rétène par la chaleur et dans quelques autres réactions pyrogénées. Le fluorène doit être produit par

quelque réaction régulière exécutée sur des carbures plus simples, et à la façon de l'acénaphtène et de l'anthracène. Mais je préfère m'abstenir de toute hypothèse prématurée sur sa constitution.

VI. *Acénaphtène ou acétylonaphtaline*, $C^{24}H^{10}$.

L'acénaphtène est un beau carbure cristallisé qui se trouve dans le goudron de houille et qui peut être formé synthétiquement par la réaction de la naphtaline sur l'éthylène :

$$\underset{\text{Naphtalène.}}{C^{20}H^{8}} + \underset{\text{Ethylène.}}{C^{4}H^{4}} = \underset{\text{Acénaphtène.}}{C^{24}H^{10}} + H^{2}.$$

Il se produit sans doute aussi par la réaction directe de la naphtaline sur l'acétylène (1).

L'acénaphtène prend encore naissance, mais en vertu de réactions secondaires qui dérivent de la précédente, dans la réaction de la benzine sur l'éthylène (*voir* tome VII, p. 278 [1867]) et dans la réaction de la benzine sur l'acétylène (2).

J'exposerai d'abord la préparation de l'acénaphtène, puis ses propriétés physiques et chimiques; j'examinerai ensuite les composés qui résultent de son action sur l'acide picrique, sur le brome, sur l'acide azotique, etc.; enfin je développerai quelques considérations théoriques relatives à la constitution de l'acénaphtène.

1. *Préparation.* — Voici comment on prépare l'acénaphtène au moyen du goudron de houille :

1° On prend les huiles lourdes, après les avoir séparées par essorage de la naphtaline et de l'anthracène, et on les distille en recueillant séparément ce qui passe entre 260 et 300 degrés, puis entre 300 et 340°.

On reprend chacun de ces liquides et on le redistille, en mettant à part ce qui passe la seconde fois entre 270 et 290°.

Ce nouveau liquide, abandonné au repos, ne tarde pas à déposer une grande quantité de cristaux, sous la forme de longs et gros prismes, durs et transparents, dont l'aspect ne saurait être confondu avec aucun autre carbure ou composé quelconque extrait du goudron de houille. On isole ces cristaux par décantation. Leur eau mère, soumise à une

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. IX, p. 467 (1867).

(2) Je crois pouvoir identifier avec l'acénaphtène le carbure cristallisé en aiguilles que j'ai observé dans cette réaction (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. IX, p. 467 [1866]).

nouvelle distillation fractionnée, puis refroidie, en fournit une nouvelle proportion.

2° On réunit le tout, on met la masse à égoutter sur du papier buvard, sans la presser, mais en renouvelant le papier jusqu'à ce qu'il cesse absolument d'être taché.

3° A ce moment, on fait dissoudre le produit dans 10 ou 15 fois son poids d'alcool bouillant, et on laisse refroidir lentement la liqueur, en l'entourant d'eau tiède qui se refroidit simultanément. Le lendemain, on trouve dans le vase une magnifique cristallisation d'acénaphtène, en prismes aplatis, brillants et longs de plusieurs centimètres.

Les cristaux, décantés et égouttés sur du papier buvard, sont déjà suffisamment purs. Cependant, lorsqu'on veut les soumettre à l'analyse, il est utile de les faire cristalliser une fois de plus dans l'alcool.

20 litres de l'huile lourde précitée ont fourni 200 grammes environ d'acénaphtène pur.

L'acénaphtène est aussi contenu dans les carbures solides qui se déposent au sein des huiles lourdes volatiles entre 300 et 400°. Ces carbures solides, étant soumis à la distillation, fournissent d'abord une certaine quantité d'acénaphtène mêlé de fluorène. L'acénaphtène se retrouve jusque dans les parties qui distillent d'abord entre 310 et 340°. En faisant recristalliser ce mélange de carbures solides dans les huiles légères de houille, l'acénaphtène reste dans les eaux mères; si l'on évapore celles-ci avec ménagement et de façon à obtenir une suite de cristallisations, on voit reparaître dans les dernières les cristaux aiguillés de l'acénaphtène, avec toutes leurs propriétés fondamentales.

On peut encore faire apparaître l'acénaphtène en soumettant toute la masse des carbures solides mélangés, à une sublimation dans une fiole dont le fond est chauffé à 100°. Les belles aiguilles de l'acénaphtène, plus volatiles que le fluorène et que l'anthracène, vont se déposer dans le col de la fiole.

Enfin, l'acénaphtène peut être manifesté sans aucun traitement dans les carbures solides qui passent entre 310 et 350°. En effet, l'acénaphtène possède la singulière propriété de se séparer par efflorescence des produits pyrogénés plus ou moins pâteux avec lesquels il peut se trouver mélangé. En raison de cette propriété, les carbures solides qui ont passé entre 310 et 340°, lesquels renferment toujours quelques traces d'huiles lourdes, se couvrent, au bout de quelques jours, d'une efflorescence formée par de longs prismes incolores, brillants, aplatis, aiguillés, tout semblables à l'acide benzoïque sublimé. Il est facile, avec un peu de patience, de trier à l'aide d'une pince un certain

nombre de ces cristaux et de vérifier sur eux les propriétés physiques et les réactions de l'acénaphtène.

2. *Synthèse de l'acénaphtène.* — J'ai formé l'acénaphtène synthétiquement, en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif un mélange d'éthylène et de vapeur de naphtaline.

Voici comment on peut extraire l'acénaphtène obtenu dans cette circonstance.

On distille les produits de la réaction, dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre, et l'on rejette d'abord tout ce qui passe jusqu'à 250° : c'est de la naphtaline inaltérée. Entre 250 et 300°, il passe un mélange de naphtaline et d'acénaphtène. Entre 300 et 360° l'acénaphtène distille, mélangé avec quelques carbures plus condensés. On reprend séparément les deux produits et on les redistille, en recueillant cette fois ce qui passe entre 270 et 300°. C'est de l'acénaphtène retenant encore un peu de produits étrangers.

On le fait recristalliser à une ou deux reprises dans l'alcool, jusqu'à ce qu'il se manifeste avec toutes ses propriétés.

Le produit demeuré dans la cornue à 300°, lors de la seconde distillation, fournit encore de l'acénaphtène lorsqu'on le soumet à la sublimation en le plaçant dans une fiole dont le fond est chauffé à 100°. L'acénaphtène se manifeste également dans ce produit par efflorescence spontanée, conformément à ce qui vient d'être dit tout à l'heure.

3. *Formule.*—La formule de l'acénaphtène peut être établie, d'après son analyse et celle de son composé picrique.

L'acénaphtène a fourni à l'analyse les nombres que voici :

$$\begin{array}{rl} C = & 93{,}5 \\ H = & 6{,}6 \\ \hline & 100{,}1 \end{array}$$

la formule $C^{24}H^{10}$ exige :

$$\begin{array}{rl} C = & 93{,}5 \\ H = & 6{,}5 \\ \hline & 100{,}0 \end{array}$$

Ce carbure se combine avec l'acide picrique en formant un beau picrate cristallisé (*voir* plus loin, p. 249). Ce composé a fourni à l'analyse :

$$\begin{array}{rl} C = & 56{,}9 \\ H = & 3{,}4 \end{array}$$

la formule $C^{24}H^{10},C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$ exige

$$\begin{array}{rl} C = & 56{,}4 \\ H = & 3{,}4 \end{array}$$

Le même picrate, dédoublé par l'ammoniaque aqueuse, a fourni :

Carbure	40,2
Acide picrique	60,2
	100,4

la formule exige :

Carbure	40,2
Acide picrique	59,8
	100,0

La formule $C^{24}H^{10}$ est d'ailleurs corroborée par l'analyse de l'acénaphtène nitré et par celle du bromure d'acénaphtène.

Cette même formule pourrait encore être conclue de la synthèse de l'acénaphtène au moyen de la naphtaline et de l'éthylène, synthèse que j'ai voulu rappeler par le nom d'*acétylonaphtaline* ou, pour abréger, *acénaphtène*.

Il résulte de cette formule que l'acénaphtène est un isomère du phényle. Mais la constitution de ces deux carbures est bien différente, comme le prouvent leur synthèse et leurs réactions. Je montrerai plus loin que les constitutions comparées du phényle et de l'acénaphtène peuvent être prévues et exprimées par la théorie des corps aromatiques, telle que je l'ai formulée dans le présent Recueil (t. VII, p. 315 [1867]).

4. *Propriétés physiques.* — L'acénaphtène affecte la forme de beaux prismes incolores, brillants, aiguillés et aplatis, terminés aux deux bouts par un double biseau. Telle est sa forme lorsqu'on l'obtient par cristallisation dans l'alcool ou par sublimation. Dans les huiles lourdes, il se sépare également en beaux prismes incolores, mais durs et cassants à la manière du sulfate de soude, et beaucoup plus volumineux que lorsque le carbure se sépare dans l'alcool.

Son odeur est analogue à celle de la naphtaline, mais plus faible et moins aromatique.

La densité de l'acénaphtène, soit solide, soit fondu, est plus grande que celle de l'eau à la même température.

L'acénaphtène fond un peu au-dessus de 100° et se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline et aciculaire. Un thermomètre, plongé dans la masse fondue, remonte à 93° et s'y maintient stationnaire pendant toute la durée de la solidification.

L'acénaphtène bout et distille entre 284 et 285° (température corrigée). Maintenu vers 200°, dans un tube scellé, pendant une douzaine d'heures, il n'éprouve aucune altération.

Il est très-soluble dans l'alcool bouillant, mais la solution refroidie

ne retient guère qu'un centième de son poids d'acénaphtène en dissolution.

5. *Réactions avec les composés nitrés.* — Les solutions alcooliques d'acénaphtène et d'acide picrique, saturées à la température de 20 à 25°, laissent déposer, après leur mélange, le picrate d'acénaphtène en belles aiguilles orangées. On obtient également ce composé en dissolvant à chaud dans l'alcool l'acide et le carbure à équivalents égaux, et en laissant refroidir la liqueur.

Le picrate obtenu dans ces conditions se présente en grandes lamelles prismatiques, d'un rouge orangé, mal terminées, semblables au composé bien connu que l'acide chromique forme avec le chlorure de potassium. Ce corps est décomposé immédiatement et à froid par l'ammoniaque aqueuse. On a donné plus haut l'analyse de ce composé.

Le réactif anthracénonitré forme également avec l'acénaphtène un composé très-caractéristique. En effet, la solution d'acénaphtène dans le nouveau réactif se colore d'abord en rouge; par l'évaporation spontanée, la teinte se concentre dans les dernières gouttelettes, placées aux limites du liquide volatilisé; chacune de ces dernières gouttelettes finit par se prendre en une masse cristalline, formée par un mélange d'acénaphtène et de sa combinaison spécifique. L'acénaphtène offre l'aspect de belles et longues aiguilles, incolores, aplaties, prismatiques, tandis que sa combinaison spécifique cristallise en jolies aiguilles rouges, tantôt isolées et tendant à s'élargir en lamelles allongées, tantôt groupées, filiformes et incurvées, tantôt enfin ramifiées en éventail. L'aspect de ces cristaux sous le microscope et leur mode de formation sont extrêmement caractéristiques. Aucun autre corps connu ne fournit de composé semblable.

6. *Réactions générales.* — *Acide sulfurique.* — L'acide sulfurique fumant et même l'acide sulfurique ordinaire dissolvent aisément l'acénaphtène, avec le concours d'une douce chaleur. La solution est presque incolore. Etendue d'eau, elle ne fournit aucun précipité. La liqueur renferme alors de l'acide acénaphténosulfurique. Saturée par le carbonate de baryte ou par le carbonate de plomb, elle fournit des acénaphténosulfates, extrêmement solubles dans l'eau, et que je n'ai pas réussi à faire cristalliser d'une manière définie. Le sel de cuivre est vert; il offre un aspect micacé et chatoyant, fort agréable; mais il n'a pu être non plus amené à une cristallisation nette.

Si l'on ajoute une trace d'acide azotique à la solution sulfurique d'acénaphtène, cette solution se colore en vert; par une dose un peu plus forte, mais toujours très-faible, la liqueur devient d'un bleu in-

tense. Un léger excès d'acide azotique fait disparaître cette coloration.

7. *Acide azotique.* — L'acide azotique fumant attaque l'acénaphtène avec le bruissement d'un fer rouge plongé dans l'eau ; la masse brunit, puis se décolore, en même temps que le carbure demeure en dissolution. Si l'on a soin de refroidir convenablement, il n'y a point dégagement de vapeur nitreuse dans cette réaction. En continuant alors à saturer l'acide avec le carbure et en broyant le mélange dans un mortier tant que le carbure se dissout, la masse abandonnée à elle-même ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline d'un brun jaunâtre. J'ai égoutté cette masse sur une brique et je l'ai traitée par les dissolvants. Elle était presque insoluble dans l'alcool ordinaire, même bouillant, très-peu soluble dans l'éther, assez soluble, au contraire, dans les huiles légères de houille bouillantes. Par le refroidissement de cette dernière dissolution, il s'est déposé de fins cristaux jaunes, ou plutôt d'un brun jaune, aciculaires, assemblés autour d'un centre commun.

Ces cristaux constituent l'acénaphtène binitré. Ils ont fourni à l'analyse :

$$C = 58,0$$
$$H = 3,6$$

la formule $C^{24}H^{8}(AzO^{4})^{2}$ exige :

$$C = 58,9$$
$$H = 3,3$$

L'acénaphtène binitré, soumis à l'action de la chaleur, noircit et se détruit, sans se sublimer en proportion sensible, mais avec formation de charbon, de vapeur nitreuse, etc. Bouilli avec une solution alcaline, il brunit et est décomposé.

La solution d'acénaphtène binitré dans les huiles légères de houille, mélangée avec l'anthracène, fournit, sous le microscope, des aiguilles jaunes en forme de fer de lance.

La même solution d'acénaphtène binitré produit aussi, avec l'acénaphtène lui-même, un composé jaune, grenu, d'apparence rhomboïdale, mais très-soluble et qui se manifeste seulement vers la fin de l'opération, précisément comme les aiguilles rouges formées par la combinaison de l'acénaphtène avec le réactif anthracénonitré.

Les eaux-mères de l'acénaphtène binitré, abandonnées à l'évaporation spontanée, déposent d'abord des cristaux formés par ce même acénaphtène binitré ; puis elles fournissent de nouveaux cristaux, d'un aspect tout différent, beaucoup plus bruns, formés de petites aiguilles assemblées en masses sphéroïdales, de la grosseur d'une tête d'épingle.

Il est très-facile de séparer ces petites masses de la dernière eau-mère par un triage convenable. Elles ont fourni à l'analyse les nombres suivants :

$$C = 54,1$$
$$H = 3,4$$

On peut représenter cette composition par une combinaison définie d'acénaphtène mononitré et d'acénaphtène binitré,

$$C^{24}H^{8}(AzO^{4})^{2} + C^{24}H^{9}(AzO^{4}),$$

laquelle exige

$$C = 54,4$$
$$H = 2,9$$

Ce composé me paraît être du même genre que celui que l'acénaphtène binitré forme avec l'acénaphtène, comme il vient d'être dit.

8. *Métaux alcalins.* — Le sodium est sans action sur l'acénaphtène; les globules de ce métal flottent et se promènent dans l'acénaphtène fondu et porté à l'ébullition, sans donner de signe d'attaque.

Au contraire, le potassium réagit vivement sur l'acénaphtène fondu, en dégageant de l'hydrogène pur et formant de l'acénaphtène potassé, $C^{24}H^{9}K$, sous l'aspect d'un composé noir, insoluble dans tous les dissolvants, décomposable par l'eau avec reproduction du carbure.

Les alcalis dissous soit dans l'eau, soit dans l'alcool, n'agissent pas sur l'acénaphtène.

9. *Brome.* — Le brome attaque violemment l'acénaphtène, avec bruissement et dégagement d'acide bromhydrique.

Pour modérer l'action, j'ai dissous le carbure dans l'éther et ajouté du brome peu à peu, jusqu'à coloration notable. Comme la liqueur ne déposait rien par simple refroidissement, je l'ai abandonnée à l'évaporation spontanée. Elle a laissé une huile épaisse, dans laquelle se sont développés peu à peu quelques cristaux lamelleux. Ces cristaux, égouttés et exprimés autant que possible, ont fourni des nombres voisins de la formule de l'acénaphtène monobromé, $C^{24}H^{9}Br$.

On obtient des résultats plus nets, en dissolvant l'acénaphtène dans les parties les plus volatiles de l'huile de pétrole américaine (hydrure d'hexylène et analogues). Le brome agit sur l'acénaphtène dissous dans ce liquide, avec vif dégagement de chaleur et production d'une certaine quantité d'acide bromhydrique. Cependant, en refroidissant la liqueur et en ajoutant peu à peu un excès de brome, c'est-à-dire 4 parties de brome environ pour 1 partie de carbure, on obtient un bromure d'acénaphtène proprement dit, $C^{24}H^{10}Br^{6}$.

Ce composé se dépose spontanément dans la liqueur, sous la forme

de petits grains blancs, très-peu solubles, tandis qu'il reste en dissolution un corps liquide, formé par substitution.

On isole par décantation les grains blancs. Ils sont presque insolubles dans l'alcool ordinaire, même bouillant, très-solubles, au contraire, dans les huiles légères de houille. Le dissolvant le plus convenable est l'alcool absolu bouillant, lequel dépose le bromure pendant le refroidissement, sous la forme de fines aiguilles, légères et incolores. Ces aiguilles renferment :

$$C = 23,4$$
$$H = 1,6$$

la formule $C^{24}H^{10}Br^{6}$ exige

$$C = 22,7$$
$$H = 1,6$$

10. *Iode.* — L'acénaphtène, chauffé avec l'iode, à feu nu et jusqu'à l'ébullition, dégage de l'acide iodhydrique en abondance et fournit une matière charbonneuse.

Le mélange du carbure et de l'iode, chauffé au bain-marie pendant quelque temps, donne naissance à un composé brun, liquide, que l'acide sulfureux prive de l'excès d'iode libre qu'il renferme, sans cependant le décolorer. L'alcool bouillant enlève à la substance déjà traitée par l'acide sulfureux l'excès d'acénaphtène inaltéré qu'elle contient, et il reste une matière brune, visqueuse, presque insoluble dans l'alcool, laquelle représente soit un polymère de l'acénaphtène, soit tout au moins un dérivé polymérique dudit carbure.

Il résulte de ces faits que l'acénaphtène se comporte à l'égard de l'iode comme le styrolène (*voir* ce Recueil, t. VI, p. 294 [1867]), c'est-à-dire qu'il offre une certaine tendance à être changé en polymère, sous l'influence de ce corps simple. Seulement, l'acénaphtène résiste bien mieux que le styrolène.

Le rôle d'agent modificateur, que l'iode manifeste à l'égard de l'acénaphtène et de divers autres carbures pyrogénés, rappelle les actions analogues que l'iode exerce à l'égard du phosphore et du soufre : en effet, ces éléments sont changés par l'iode, l'un en phosphore rouge, l'autre en soufre insoluble (1).

L'action de l'iode mérite d'autant plus d'être remarquée qu'elle ne saurait être rapprochée complétement de celle de l'acide sulfurique. A la vérité, le styrolène et le térébenthène sont également changés en polymères par ces deux agents ; mais il existe certains carbures modifiables par l'acide sulfurique et qui résistent à l'iode : tels sont l'amy-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. XLIX, p. 454.

lène et ses homologues supérieurs. Au contraire, divers carbures pyrogénés, tels que l'acénaphtène, l'anthracène, le fluorène, modifiables par l'iode, se combinent purement et simplement avec l'acide sulfurique.

11. *Hydracides.* — L'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique, en solutions aqueuses saturées à froid, n'attaquent pas l'acénaphtène à 100°.

L'acide iodhydrique est également sans action à froid, même avec le concours d'un contact prolongé pendant plusieurs semaines.

Mais l'acide iodhydrique se comporte tout autrement, dès que l'on élève la température. En effet, cet hydracide exerce déjà une action notable à 100° sur le carbure, avec mise à nu d'iode et formation d'un hydrure liquide et volatil vers 270°.

Il est probable que cet hydrure répond à la formule $C^{24}H^{12}$:

$$\underset{\text{Acénaphtène.}}{C^{24}H^{10}} + H^{2} = \underset{\text{Hydrure d'acénaphtène.}}{C^{24}H^{12}}.$$

Mais il renferme un excès d'acénaphtène inaltéré, et quelque peu d'un composé iodé, circonstances qui m'ont empêché de déterminer la formule avec certitude. Ce corps se dissout entièrement dans l'acide sulfurique fumant et dans l'acide azotique fumant.

En même temps que l'hydrure d'acénaphtène prend naissance à 100°, une proportion considérable du carbure primitif est changée en un polymère visqueux, presque solide, doué d'une fluorescence verte, et qui ne distille pas encore à 360°. Ce corps résulte sans doute de l'action modificatrice exercée sur l'acénaphtène par l'iode mis à nu dans le cours de la réaction hydrogénante.

J'ai également étudié l'action de l'acide iodhydrique sur l'acénaphtène à une plus haute température. En opérant à 280°, avec 1 partie de carbure et 20 parties d'une solution aqueuse d'acide iodhydrique saturée à froid, il se forme divers carbures plus hydrogénés. Le corps principal est l'hydrure de naphtaline, $C^{20}H^{10}$, qui bout vers 200 à 205°, et dont j'ai vérifié la composition et les principaux caractères :

$$\underset{\text{Acénaphtène.}}{C^{24}H^{10}} + H^{6} = \underset{\text{Hydrure de naphtaline.}}{C^{20}H^{10}} + \underset{\text{Hydrure d'éthylène.}}{C^{4}H^{6}}.$$

Les gaz renferment une grande quantité d'hydrure d'éthylène, conformément à l'équation ci-dessus.

J'ai aussi observé dans cette réaction la production d'un carbure liquide, volatil vers 260°, et qui semble être un mélange de deux hydrures d'acénaphtène, $C^{24}H^{12}$ et $C^{24}H^{14}$.

Ce dernier mélange se dissout dans l'acide sulfurique fumant, en formant un composé soluble dans l'eau. L'acide azotique le dissout également, sans dégagement de vapeur nitreuse, et en formant un composé liquide. Le brome l'attaque avec dégagement d'acide bromhydrique. Enfin, le liquide hydrocarboné, dissous dans une solution alcoolique d'acide picrique, fournit, vers la fin de l'évaporation, de fines aiguilles orangées, qui correspondent à un composé spécial.

Tels sont les produits obtenus en présence de 20 parties d'hydracide. Un peu de charbon prend aussi naissance, comme il arrive en général en présence de 20 parties d'hydracide. La quantité d'iode mise à nu répond à 5 équivalents d'hydrogène pour 1 équivalent de carbure, ce qui s'accorde avec la prédominance de l'hydrure de naphtaline et avec l'existence simultanée de carbures formés en vertu d'une hydrogénation moins avancée.

En présence d'un grand excès d'acide iodhydrique (80 parties d'hydracide pour une de carbure), et à 280°, l'hydrogénation devient à peu près complète. Cependant on observe encore quelque trace de matière bitumineuse. Les gaz, beaucoup plus abondants que dans la réaction précédente, sont constitués par de l'hydrogène mêlé avec une certaine quantité d'hydrure d'éthylène.

Deux séries de distillations fractionnées m'ont permis d'obtenir :

1° L'hydrure de décylène, produit principal, qui bout vers 160° :

$$\underset{\text{Acénaphtène.}}{C^{24}H^{10}} + 9H^2 = \underset{\text{Hydrure de décylène.}}{C^{20}H^{22}} + \underset{\text{Hydrure d'éthylène.}}{C^4H^6}$$

2° L'hydrure d'octylène, moins abondant, volatil entre 115 et 120° :

$$\underset{\text{Acénaphtène.}}{C^{24}H^{10}} + 10H^2 = \underset{\text{Hydrure d'octylène.}}{C^{16}H^{18}} + \underset{\text{Hydrure d'éthylène.}}{2C^4H^6}$$

3° Une trace d'un carbure beaucoup plus volatil, sans doute l'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$:

$$\underset{\text{Acénaphtène.}}{C^{24}H^{10}} + 11H^2 = \underset{\text{Hydrure d'hexylène.}}{C^{12}H^{14}} + \underset{\text{Hydrure d'éthylène.}}{3C^4H^6}$$

4° Un carbure forménique presque fixe, lequel ne distille pas encore à 360°. Ce corps renferme quelques traces de carbures attaquables par les acides azotique et sulfurique fumants. Cependant la presque totalité de la matière résiste à ces réactifs. Ce corps représente sans doute un dérivé polymérique de l'acénaphtène, tel que le carbure $C^{48}H^{50}$. Il dérive du polymère formé d'abord par l'influence de l'iode, et dont on a parlé en décrivant les expériences précédentes.

Tels sont les résultats fournis par l'étude de l'acénaphtène. Discutons maintenant ces résultats, de façon à établir la constitution véritable du carbure.

La formation de l'acénaphtène par la réaction directe de la naphtaline sur l'éthylène,

$$C^{20}H^{8} + C^{4}H^{4} = C^{24}H^{10} + H^{8},$$

conduit à représenter ce carbure par la formule suivante :

$$C^{4}H^{2}\,(C^{20}H^{8})$$
Acétylonaphtaline.

C'est donc un composé de naphtaline et d'acétylène. Il joue à l'égard de la naphtaline le même rôle que le styrolène à l'égard de la benzine :

Styrolène	$C^{4}H^{2}(C^{12}H^{6})$
Acénaphtène	$C^{4}H^{2}(C^{20}H^{8})$.

Cette formule s'accorde avec les dédoublements de l'acénaphtène. En effet, nous avons vu qu'il se dédouble en hydrure de naphtaline, $C^{20}H^{10}$, et en hydrure d'éthylène, $C^{4}H^{6}$, sous l'influence ménagée de l'acide iodhydrique. Sous une influence hydrogénante plus énergique, il reproduit d'abord les carbures saturés correspondants, $C^{20}H^{22}$ et $C^{4}H^{6}$, puis, comme produits secondaires, l'hydrure d'octylène, $C^{16}H^{18}$, et les autres carbures forméniques qui résultent du dédoublement de la naphtaline (1).

La formule $C^{4}H^{2}(C^{20}H^{8})$ permet de prévoir par analogie le point d'ébullition de l'acénaphtène. En effet, l'addition effective des éléments de l'acétylène, $C^{4}H^{2}$, élève en général le point d'ébullition d'un corps de 60 à 65°, comme il résulte des exemples suivants :

La benzine	$C^{12}H^{6}$ bout à	80°	} 65°
Le styrolène	$C^{12}H^{6} + C^{4}H^{2}$ bout à	145°	
Le styrolène	$C^{16}H^{8}$ bout à	145°	} 60°
L'hydrure de naphtaline	$C^{16}H^{8} + C^{4}H^{2}$ bout vers	205°	
De même :			
La naphtaline	$C^{20}H^{8}$ bout à	218°	} 66°
L'acénaphtène	$C^{20}H^{8} + C^{4}H^{2}$ bout à	284°	

Ces résultats précisent donc l'influence que l'addition des éléments acétyléniques exercent sur le point d'ébullition. Il est essentiel de faire observer que de tels résultats s'appliquent seulement à une addition d'acétylène effective et réalisable par expérience, mais non à de simples relations de formules, indépendantes de la constitution des corps.

La formule $C^{4}H^{2}(C^{20}H^{8})$ répond également aux réactions de l'acé-

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 788 (1867).

naphtène. En effet, un tel carbure représente un composé incomplet, d'après la théorie générale déjà formulée (*voir* ce Recueil, t. VII, p. 311 [1867]) :

Acétylène	$C^4H^2(-)(-)$
Acénaphtène	$C^4H^2(C^{20}H^8)(-)$.

Il doit donc jouer le rôle de composé incomplet du premier ordre dans certaines réactions. Il jouera même le rôle de composé incomplet du troisième ordre, toutes les fois que les affinités propres de la naphtaline entreront en jeu, puisque la naphtaline représente un carbure incomplet du second ordre (*voir* ce Recueil, t. VII, p. 319). J'exprime cette constitution de l'acénaphtène par la formule suivante :

$$C^4H^2(C^{28}H^8[-][-])(-).$$

Or, le caractère de composé incomplet qui appartient à l'acénaphtène se manifeste dans la tendance à former des polymères que ce carbure présente sous l'influence de l'iode, tendance sur laquelle j'ai appelé l'attention.

Le même caractère se manifeste d'une manière plus précise dans la formation du bromure, $C^{24}H^{10}Br^6$, composé dont la formule répond à celle d'un composé incomplet du troisième ordre, prévu par la théorie.

Ainsi donc les propriétés de l'acénaphtène conduisent à exprimer sa constitution par la formule rationnelle

$$C^4H^2(C^{20}H^8).$$

Une telle formule établit clairement la différence qui existe entre l'acénaphtène et le phényle, carbure isomère, mais dérivé de 2 molécules de benzine, par substitution hydrogénée :

Benzine	$C^{12}H^4(H^2)$
Phényle	$C^{12}H^4(C^{12}H^6)$.

Le phényle, en effet, est un corps très-différent de l'acénaphtène. Son point d'ébullition est moins élevé (vers 250°), et le phényle se dédouble tout autrement sous l'influence de l'acide iodhydrique (1). Le phényle enfin, d'après la formule rationnelle qui précède, doit jouer en général le rôle de carbure complet, caractère fort opposé à celui de l'acénaphtène.

Une remarque essentielle trouve ici sa place. Le phényle et l'acénaphtène dérivent tous deux, en définitive, de 6 molécules d'acétylène, condensées avec perte d'hydrogène,

$$6C^4H^2 - H^2 = C^{24}H^{10}.$$

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 787 (1867).

Mais la réunion des 6 molécules ne s'opère, dans aucun cas, d'un seul coup. En effet, la formation du phényle résulte de la réunion de 3 molécules d'acétylène en une seule, ce qui constitue la benzine, laquelle se soude aussitôt avec le résidu d'une seconde molécule de benzine, concourant à former le nouveau composé par la totalité de son carbone. Au contraire, la formation de l'acénaphtène résulte de l'addition successive du carbone de 3 molécules d'acétylène avec celui d'une première molécule de benzine; ces trois nouvelles molécules sont ajoutées successivement (styrolène-naphtaline-acénaphtène) sans s'être combinées entre elles au préalable, comme dans le cas du phényle. L'ordre relatif des combinaisons n'est donc pas le même dans la formation du phényle et dans la formation de l'acénaphtène, et la connaissance de cet ordre relatif permet de prévoir avec précision la diversité des propriétés des corps résultants.

Au surplus, l'acénaphtène et le phényle ne sont pas les seuls corps qui puissent répondre à la même formule, avec une constitution différente; les théories que je développe dans ce volume sur la formation synthétique des carbures d'hydrogène permettent de concevoir l'existence d'une multitude de métamères de la même espèce. Mais je n'insiste pas.

Je me bornerai à faire observer que la présence de l'acénaphtène dans le goudron de houille et sa formation synthétique, au moyen de la naphtaline, fournissent de nouvelles preuves à l'appui des lois que j'ai énoncées comme présidant à l'action réciproque des carbures d'hydrogène. Joignons à ces faits la présence du styrolène, du cymène, de l'hydrure de naphtaline et celle des autres carbures étudiés dans le présent travail, et nous reconnaîtrons aussitôt que la grande complexité du goudron de houille est une conséquence nécessaire de la théorie générale des carbures pyrogénés.

Le goudron de houille a déjà fourni une multitude de corps intéressants, soit au point de vue de la théorie, soit à celui des applications; je pense qu'il réserve encore bien des découvertes aux chimistes qui voudront l'étudier avec patience et en soumettant les produits qu'ils obtiendront au double contrôle des méthodes d'analyse par dédoublement et des méthodes de formation par synthèse. En effet, les réactions que j'ai décrites entre la benzine et l'éthylène sont évidemment le type d'une foule de réactions semblables, opérées d'abord entre ces mêmes carbures générateurs et les premiers produits de leurs transformations, tels que le styrolène, la naphtaline, le phényle, l'anthracène, le chrysène, etc.; puis entre ces nouveaux carbures eux-mêmes, réagissant

deux à deux, trois à trois, etc. Un nombre illimité de carbures définis prennent successivement naissance, par cet enchaînement méthodique de réactions nécessaires.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur un hydrate de sulfure de carbone, par M. E. DUCLAUX (1).

Lorsque, après avoir recouvert de batiste la boule d'un thermomètre, on y verse quelques gouttes de sulfure de carbone, on voit se former par l'évaporation, de petites houppes cristallines d'une substance blanche, très-instable. On l'avait considérée d'abord comme de l'eau solidifiée ; d'après l'auteur ce serait un hydrate de sulfure de carbone, attendu que si l'on place ce corps solide dans un vase fermé, on voit cette matière, lorsqu'elle atteint la température de — 3°, se décomposer rapidement, en donnant une grande quantité de sulfure de carbone liquide au milieu duquel nagent de petits fragments de glace. L'eau existe dans ce corps en quantité constante. Pour s'en assurer, on a introduit dans un flacon à densités, une vingtaine de grammes de sulfure de carbone sur lesquels on a dirigé un vif courant d'air, au moyen d'un soufflet à la base duquel était adapté un tube de verre. La température s'abaisse jusqu'à — 20°. Lorsque tout le liquide a disparu, on bouche le flacon et on le laisse revenir à la température ordinaire. Il s'y forme deux couches; l'une est formée d'eau, l'autre de sulfure de carbone. On pèse le liquide que le flacon renferme, et on y introduit du chlorure de calcium pulvérisé. On pèse de nouveau et l'on porte le flacon dans un bain d'air à 60° environ. Tout le sulfure de carbone s'évapore par l'ouverture capillaire du flacon. En pesant de nouveau le flacon on a le poids du sulfure de carbone contenu dans un poids connu de la substance blanche.

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 1099 (1867).

La moyenne de 10 expériences a donné 89,4 p. % de sulfure de carbone, c'est-à-dire exactement ce qu'exige la formule $2CS^2,HO$. Cet hydrate brûle avec facilité. Il permet de réaliser une expérience de cours intéressante. Sur une lame de verre on verse un peu d'eau, au milieu de laquelle on place un verre de montre que l'on remplit de sulfure de carbone. En soufflant sur ce liquide, il se transforme rapidement en hydrate, en même temps que l'eau se congèle, et au bout d'un certain temps tout est solidifié. Si l'on approche alors un charbon de la matière neigeuse qui remplit le verre de montre, elle s'enflamme, brûle avec la flamme bleue du sulfure de carbone, et disparaît en laissant au fond du vase l'eau qu'elle renfermait.

Sur les alliages de thallium et de magnésium, par M. S. MELLOR (1).

Le thallium s'allie en toutes proportions au magnésium; ces alliages sont très-stables; ils sont ductiles et se tirent facilement en fils. L'auteur en a préparé renfermant de 5 à 50 p. % de thallium. Ils brûlent tous en produisant une lumière très-intense, avec une flamme moindre que celle du magnésium pur. La lumière du magnésium est si intense que la couleur verte de la flamme du thallium est tout à fait masquée; la couleur verte est à peine sensible avec l'alliage à 50 p. %. Le thallium diminue la conductibilité du magnésium; il le rend moins cassant et plus ductile. Un alliage renfermant 25 à 30 p. % de thallium est plus oxydable que le magnésium.

Ces alliages se font très-facilement en chauffant les deux métaux dans un creuset de fer hermétiquement clos.

Action décomposante d'une haute température sur quelques sulfates, par M. BOUSSINGAULT (2).

Dans l'analyse de certains engrais, on est fréquemment conduit à doser la chaux à l'état de sulfate, en appliquant un procédé imaginé par Berzelius pour séparer cette terre de ses combinaisons avec l'acide phosphorique. Le sulfate calcaire lavé avec de l'eau additionnée d'alcool est séché, puis calciné.

M. Boussingault avait cru remarquer que ce procédé ne donnait plus des résultats aussi certains depuis qu'on opérait la calcination en

(1) *Chemical New's*, 1867, p. 245. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 475.

(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 1159 (1867).

chauffant au gaz, et que le poids du sulfate n'était constant qu'à la condition de modérer la durée et l'intensité de la calcination. Il fit alors des essais sur des poids connus de ce sulfate et il est arrivé aux résultats suivants : le sulfate de chaux est décomposé à une température n'excédant peut-être pas de beaucoup celle à laquelle le carbonate de chaux abandonne l'acide carbonique; l'acide sulfurique est expulsé, par la chaleur, du sulfate de magnésie, du sulfate de plomb, du sulfate de strontiane et du sulfate de baryte. Cette expulsion exige une température bien supérieure à celle qui est reconnue nécessaire pour décomposer l'acide sulfurique libre. Il faut avoir recours à une température bien plus intense pour décomposer les sulfates de strontiane et de baryte que pour décomposer les sulfates de chaux, de magnésie et de plomb.

On a fait usage de deux sources de chaleur : d'un bec à gaz de Bunsen, alimenté d'air par un soufflet, et de l'appareil de M. Schlœsing.

Les sulfates étaient placés dans de petits creusets en platine fermés, tantôt par un couvercle simplement posé, tantôt par un couvercle à rebord assurant une fermeture plus parfaite.

On a employé du sulfate de chaux lamellaire d'une grande pureté :

$$CaO,SO^3 + 2HO.$$

0gr,500, chauffés au chalumeau à gaz, ont laissé pour résidu :

	Expérience.	Théorie.
Chaux	0gr,163	0gr,1628

Le sulfate a d'abord fondu.

2 grammes de sulfate de chaux, contenant théoriquement 0gr,6512 de chaux, ont été chauffés à l'appareil de M. Schlœsing. Après 10 minutes, le résidu pesait 0gr,700; après 20 minutes, 0gr,652.

Le sulfate de magnésie se décompose un peu plus facilement que le sulfate de chaux.

Le sulfate de strontiane est décomposé à la température de la fusion du fer. Les éléments de l'acide sulfurique sont dissociés. On n'obtient pas toute la base correspondante au sulfate parce que l'élimination de l'acide s'accomplit à une température trop rapprochée de celle de la volatilisation de la strontiane, soit parce que celle-ci est volatile de sa nature, soit parce qu'elle est réduite à l'état métallique par les gaz combustibles du foyer pénétrant le platine du creuset.

A la température de la fusion du fer le sulfate de baryte perd la totalité de son acide, et comme il arrive pour le sulfate de strontiane, si la décomposition ne fournit pas une quantité de base correspon-

dante, cela peut être attribué aux mêmes causes qui viennent d'être signalées à l'égard du sulfate de strontiane.

Le sulfate de plomb est décomposable à une température bien inférieure à celle de la fusion du fer.

Le sulfate de soude, le sulfate de potasse, exposés à la chaleur blanche, commencent à se volatiliser. A la température de la fusion du fer ils entrent en ébullition et la volatilisation s'accomplit rapidement, sans qu'on puisse constater d'une manière certaine la dissociation de l'acide sulfurique.

Ainsi, d'une part, les sulfates de chaux, de magnésie et de plomb sont décomposables à la chaleur blanche, et par conséquent, dans les recherches analytiques, leur calcination doit être effectuée à une température peu élevée ; d'autre part, la volatilisation des sulfates alcalins doit être prise en sérieuse considération lorsqu'il s'agit de doser les substances salines dans les végétaux, parce qu'il est à craindre qu'en opérant les incinérations à une température très-élevée on n'éprouve une perte notable de sels alcalins, particulièrement de sels de potasse qui sont plus volatils que les sels à base de soude.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage de l'acide carbonique dans les eaux minérales, par M. R. FRÉSÉNIUS (1).

Lorsqu'on traite par l'acide carbonique une solution ammoniacale de chlorure de calcium ou de baryum, ces métaux ne sont pas précipités immédiatement, d'une manière complète, à l'état de carbonates. L'auteur avait déjà précédemment avancé que cette circonstance était due à ce qu'il se formait d'abord du carbamate d'ammoniaque, tandis que M. Carius l'attribuait à la solubilité des carbonates précités dans le sel ammoniac. L'auteur a refait quelques expériences pour appuyer sa manière de voir ; lorsque l'on ajoute du chlorure de calcium à une solution récente de carbonate d'ammoniaque, la liqueur reste d'abord claire et ne se trouble que peu à peu. Si la solution de

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. v, p. 321. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 387.

carbonate est faite depuis une demi-heure, le précipité se forme immédiatement.

Une solution ammoniacale de chlorure de calcium, additionnée de deux fois son volume d'eau chargée d'acide carbonique, ne se trouble qu'après un quart d'heure; après 20 heures, la précipitation n'était pas encore complète et la liqueur filtrée donnait immédiatement un précipité avec une solution étendue de carbonate d'ammoniaque. Une solution ammoniacale étendue de chlorure de calcium fut traitée pendant 5 minutes par un courant d'acide carbonique; elle ne se troubla pas immédiatement. Lorsque, à la même solution, on ajoute deux gouttes de carbonate d'ammoniaque (dissous dans 20 parties d'eau), le précipité d'abord formé se redissout par l'agitation, mais une troisième goutte rend le précipité permanent.

L'auteur conclut de ses expériences qu'il y a d'abord formation de carbamate d'ammoniaque, qui ne se transforme que peu à peu en carbonate; cette transformation se fait très-vite à chaud. La présence du chlorure d'ammonium est sans influence sur ces phénomènes.

Dosage de l'iode dans les eaux-mères des fabriques de couleurs d'aniline, par M. R. FRÉSÉNIUS (1).

Ces eaux-mères renferment des iodures alcalins, ainsi que des arsénites, arséniates, etc. On en traite 10 grammes par 2 grammes de potasse concentrée, on évapore à sec et on calcine lentement le résidu sous la hotte d'une cheminée d'un bon tirage, jusqu'à ce que toute la matière organique soit brûlée. On reprend le résidu par l'eau bouillante et l'on étend la solution jusqu'au volume de 250c.c.. On prend 20 centim. cub. de cette liqueur, on l'agite dans un flacon avec de l'acide sulfurique et de l'acide hypoazotique pour mettre l'iode en liberté; en agitant ensuite avec du sulfure de carbone, celui-ci dissout l'iode; on agite cette solution d'iode avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne donne plus de réaction acide, puis on titre l'iode par l'hyposulfite de soude.

L'auteur s'est assuré, par des essais directs, que ce procédé ne donne lieu à aucune perte d'iode lorsque la calcination a lieu en présence d'un excès d'alcali.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. v, p. 318. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 441.

Dosage du plomb par précipitation à l'état métallique,
par M. F. STOLBA (1).

Pour doser le plomb par cette méthode, l'auteur traite la combinaison plombique, soluble ou insoluble, par du zinc en présence d'eau qu'il acidule de temps à autre par de l'acide chlorhydrique; la réduction se fait à la température du bain-marie dans une capsule de platine : le plomb se dépose en partie sur les parois de la capsule, en partie sur le zinc, d'où il se détache très-facilement. Lorsque la réduction est complète, ce que l'on reconnaît très-bien à ce que le zinc, mis à nu, reste brillant dans la liqueur, on décante et on lave le dépôt de plomb spongieux à l'eau. Comme l'eau peut dissoudre de petites quantités de plomb, l'auteur recommande d'employer de l'eau ordinaire, acidulée d'une goutte d'acide sulfurique. Lorsque le lavage est terminé, on dessèche le plomb d'abord au bain-marie, puis vers 200°. Mais on ne peut pas connaître ainsi son poids exact, parce qu'il a subi une oxydation partielle. Il faut, après la pesée, déterminer la quantité d'oxyde formé, ce qui peut se faire par la méthode volumétrique de Mohr, en traitant le plomb par un acide azotique titré, faible, et doser l'oxyde de plomb dissous, en ajoutant une solution alcaline titrée, jusqu'à ce qu'il se produise un trouble. La quantité d'oxyde de plomb est donnée par la différence du titrage de l'acide azotique avant et après son action sur le plomb.

Analyse élémentaire organique fondée sur l'analyse des gaz produits,
par M. F. SCHULZE (2).

L'auteur brûle la substance à analyser avec du chlorate de potasse, dans un tube bouché après y avoir fait le vide; puis il soumet à l'analyse le mélange gazeux qui s'est produit. Cette méthode a l'avantage de n'exiger qu'une petite quantité de matière; les analyses citées comme exemple ont été faites avec 5 à 13 milligr. de matière. M. Schulze introduit la matière mélangée avec une quantité de chlorate un peu plus que suffisante pour en opérer la combustion complète, dans un tube à combustion fermé par un bout et qu'il étire ensuite à l'autre extrémité; après y avoir fait le vide et avoir mesuré la pression de l'air restant, il ferme à la lampe et chauffe le tube au rouge sombre pendant vingt minutes, en l'enfermant dans un

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 150 (1867), n° 11.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. V, p. 289. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 301.

canon de fusil. Après le refroidissement, il brise la pointe du tube sous le mercure et reçoit le gaz dans un eudiomètre. En mesurant la quantité d'acide carbonique formé, en l'absorbant par la potasse, on a les éléments nécessaires pour calculer la composition d'une matière organique qui ne renferme que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. L'acide carbonique renfermant son propre volume d'oxygène, si le composé est un corps correspondant à un hydrate de carbone, tel que l'amidon, le volume gazeux obtenu est exactement égal au volume d'oxygène que peut fournir le chlorate de potasse employé. Si l'on trouve un volume de gaz supérieur, c'est que le corps renferme plus d'oxygène qu'il n'est nécessaire pour brûler tout son hydrogène; si, au contraire, le volume de gaz est moindre, c'est que le corps renferme un excès d'hydrogène par rapport à son oxygène pour constituer de l'eau.

$5^{milligr},5$ de cholestérine brûlés avec 60 milligr. de chlorate ont donné, abstraction faite de l'air resté dans le tube, $9^{c.c.},6667$ de gaz (à 0° sous 1 mètre de pression). Les 60 milligr. de chlorate auraient fourni $12^{c.c.},483$ d'oxygène ; la différence $2^{c.c.},8177$ est la quantité d'oxygène correspondant à l'hydrogène qui n'a pas été brûlé par l'oxygène appartenant à la cholestérine. Or, $2^{c.c.},8177$ d'oxygène brûlent $0^{milligr},6664$ d'hydrogène (soit 12,1 p. $^0/_0$). Le volume du gaz absorbable par la potasse a été de $6^{c.c.},3664 = 16^{milligr},566$ d'acide carbonique correspondant à $4^{milligr},518$ de carbone, soit 82,145 p. $^0/_0$. Le complément, c'est-à-dire $100 - (12,1 + 82,145) = 5,775$, correspond à l'eau formée aux dépens de l'oxygène de la cholestérine et d'une partie de son hydrogène, soit 5,133 p. $^0/_0$ d'oxygène et 0,639 d'hydrogène; en ajoutant ce dernier nombre à 12,1, on a 12,74 p. $^0/_0$ d'hydrogène (1).

Dans la combustion des matières azotées, on obtient l'azote (après dosage préalable de l'acide carbonique) en absorbant l'oxygène par un bâton de phosphore ; mais les résultats ne sont pas très-corrects. Quant aux matières chlorées, l'auteur en opère la combustion par l'oxyde de mercure ; le chlore reste à l'état de chlorure mercureux, dans lequel on peut le doser en décomposant ce chlorure par la potasse.

Sur le titrage de l'acide acétique, par M. G. MERZ (2).

On sait que le titrage de l'acide acétique par une liqueur alcaline, en présence de la teinture de tournesol, laisse des doutes, parce que la

(1) Ces nombres rapprochés de la composition de la cholestérine (C = 83,8; H = 11,8; O = 4,3) paraîtront peu satisfaisants. F. L.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 301 (1867), n° 13.

coloration rouge ne passe au bleu que peu à peu en passant par le violet; cela tient à ce que l'acétate de soude, qui n'a pas une réaction alcaline, colore en violet la teinture de tournesol. L'auteur recommande de remplacer la teinture de tournesol par la teinture de curcuma, qui n'est pas influencée par l'acétate de soude. Si l'on opère avec le tournesol, il faut ajouter la liqueur alcaline, aussi peu carbonatée que possible, pour éviter le retour au rouge, jusqu'à ce que la solution soit franchement bleue; avec le curcuma elle doit devenir brune.

CHIMIE ORGANIQUE.

Synthèse du méthyle-allyle, par M. Ad. WURTZ (1).

Le zinc-éthyle n'attaque pas le propylène bromé au bain-marie. Il ne réagit pas davantage sur le bromure d'éthylène.

Le zinc-méthyle ne réagit sur l'iodure d'allyle ni à la température ordinaire, ni à 100°. Une réaction énergique s'accomplit, au contraire, lorsqu'on ajoute au mélange quelques morceaux de sodium, et qu'on chauffe à 120°; souvent le tube scellé se brise. La matière s'est solidifiée et a noirci dans plusieurs tubes; dans un seul elle est restée incolore. Ce tube, ayant été ouvert après avoir été fortement refroidi, a laissé dégager, à une douce chaleur, un carbure d'hydrogène très-volatil, qui a été condensé, puis combiné avec l'acide iodhydrique. L'iodhydrate bout vers 115°, sa formule est C^4H^8,HI. On n'en a obtenu qu'une très-petite quantité, mais néanmoins on peut conclure qu'un carbure d'hydrogène, identique ou isomérique avec le butylène, prend naissance par l'action de l'iodure d'allyle sur le sodium-méthyle.

L'auteur a réussi à obtenir une plus grande quantité de ce carbure en chauffant au bain-marie, avec du sodium, un mélange d'iodure de méthyle et d'iodure d'allyle délayé dans deux fois son volume d'éther anhydre.

La réaction terminée, on refroidit les matras, on en casse la pointe et on les met en communication avec un récipient refroidi à — 12°. On les chauffe ensuite jusqu'à ce que l'éther ait passé. Le liquide éthéré est saturé à froid par le brome, agité avec de la potasse, puis distillé.

L'éther ayant passé, on distille les bromures dans le vide. On arrête

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 1088 (1867).

la distillation lorsque le thermomètre marque 100° sous une pression de 10 centimètres. Le résidu se solidifie par le refroidissement; c'est le tétrabromure de diallyle. La plus grande partie du bromure bout de 155° à 165°; on en sépare un bromure tout à fait incolore qui passe de 156° à 159° sous la pression de $0^m,75$, et qui présente la composition et le point d'ébullition du bromure de butylène. Ce liquide est mobile, il irrite les yeux; sa densité est de 1,81 à 1,82 à 0°.

Ce bromure est rapidement décomposé par le sodium, lorsqu'on le chauffe avec ce métal dans des tubes scellés à 100°. La décomposition terminée, tout le liquide a disparu et les tubes renferment une masse blanche. Refroidis à — 12°, les tubes laissent échapper des gaz lorsqu'on les ouvre. Ce dégagement continue lorsqu'on les laisse revenir à la température ordinaire et qu'on les chauffe vers 30°. Les gaz qui se dégagent peuvent être condensés dans des tubes refroidis à — 12° en un liquide qui bout de — 4 à + 8°. Ce liquide s'unit à l'acide iodhydrique pour former un iodhydrate qui bout de 116° à 122° et qui a la composition de l'iodhydrate de butylène.

Faut-il conclure de ce qui précède que le méthyle-allyle est identique avec le butylène de l'alcool butylique? L'auteur n'ose se prononcer en présence de ce fait : que le carbure d'hydrogène, mis en liberté par l'action du sodium sur le bromure, bout à une température sensiblement plus basse que le butylène.

Sur la préparation du mercure-naphtyle, par MM. R. OTTO et MŒRRIES (1).

En faisant réagir l'amalgame de sodium sur la naphtaline monobromée dissoute dans la benzine, on obtient un résultat inattendu. Le sodium s'empare, il est vrai, de tout le brome, mais le mercure prend la place de ce dernier :

$$2\left.\begin{matrix}C^{10}H^7\\Br\end{matrix}\right\} + Na^2Hg = \left.\begin{matrix}C^{10}H^7\\C^{10}H^7\end{matrix}\right\}Hg + 2NaBr.$$

Cette réaction est tout à fait semblable à celle que produit le zincéthyle en présence de l'iodure d'éthyle et d'un alliage de zinc et de sodium, et il est probable qu'on obtiendrait ainsi d'autres dérivés métalliques de la naphtaline.

Le mercure-naphtyle forme de petites aiguilles incolores et inodores, inaltérables à l'air, solubles dans la benzine bouillante, peu solubles dans l'alcool bouillant, insolubles dans l'eau et fusibles à 248°.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 377.

Chauffé avec la chaux, il est décomposé, mais il ne se forme pas de dinaphtyle, comme on aurait pu s'y attendre; on obtient principalement de la naphtaline, et, en outre, une petite quantité d'un hydrocarbure peu volatil, beaucoup plus soluble dans l'alcool.

L'iode s'unit au mercure-naphtyle pour former le diiodure

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^7\\C^{10}H^7\end{matrix}\right\}HgI^2$$

cristallisable en belles aiguilles nacrées, solubles dans l'alcool bouillant. Le brome en excès paraît décomposer le mercure-naphtyle en bromonaphtaline et bromure de mercure :

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^7\\C^{10}H^7\end{matrix}\right\}Hg + 4\,Br = 2\left\{\begin{matrix}C^{10}H^7\\Br\end{matrix}\right\} + HgBr^2.$$

Le chlorure de sulfonaphtaline, traité par l'amalgame de sodium, donne de l'anhydride sulfureux et de la naphtaline.

Sur le stannodiéthyle-diméthyle, par M. MORGUNOFF (1).

Les éthers méthylcaproïque et amylacétique $C^7H^{14}O^2$ sont identiques, comme l'a constaté M. Popoff. L'auteur a voulu s'assurer si la même identité existe entre le stannéthyle-méthyle et le stannométhyle-éthyle.

En chauffant pendant 30 heures l'iodure d'éthyle avec un alliage de sodium (2 p. %) et d'étain, il se forme principalement l'iodure

$$Sn(C^2H^5)^3I,$$

qui, traité par l'iode, fournit le diiodure $Sn(C^2H^5)^2I^2$ qu'on purifie par distillation (il bout à 245°) et par cristallisation dans l'alcool. Ce diiodure a été dissous dans l'éther anhydre et traité par du zinc-méthyle ajouté goutte à goutte; il se forme un liquide oléagineux qui, purifié, bout d'une manière à peu près constante à 175° (et non à 145° comme l'indique M. Frankland); les analyses ne conduisirent point à la formule $Sn(C^2H^5)^2(CH^3)^2$; elles se rapprochaient de $Sn(C^2H^5)^4$. Comme il avait dû se produire une décomposition, l'auteur a changé le mode de purification, en faisant évaporer la solution éthérée au-dessus de l'acide sulfurique et opérant la cristallisation dans le vide; alors seulement il a obtenu le corps cherché ; c'est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur de térébenthine. Sa densité = 1,2603. (L'auteur ne donne pas le point d'ébullition.)

Le stannodiméthyle-diéthyle a été préparé de même à l'aide du

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 369.

diiodure de stannodiméthyle $\text{Sn}(\text{CH}^3)^2\text{I}^2$ (bouillant à 228°) et du zinc-éthyle. Le produit obtenu $\text{Sn}(\text{CH}^3)^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ possède toutes les propriétés du composé précédent. Sa densité est $= 1,259$. Lorsque l'on traite l'un et l'autre de ces corps par l'iode, il se sépare de l'iodure de méthyle, et si l'iode est en excès, on obtient dans les deux cas du diiodure de stannodiéthyle $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{I}^2$, bouillant à 245°.

Notices diverses, par M. BOUTLEROW (1).

I. *Action de l'eau sur les chlorures alcooliques.* — Le triméthylformène chloré se décomposant par l'eau, en donnant du triméthylcarbinol, l'auteur a cherché à connaître l'action de l'eau sur le chlorure de triméthylcarbényle (obtenu par le triméthylcarbinol et PhCl^5) ; il a reconnu qu'il se forme des quantités notables d'acide chlorhydrique et de triméthylcarbinol. Le chlorure d'éthyle, traité de même, donne bien de l'acide chlorhydrique, mais pas d'éther. Le chlorure d'amyle se comporte de même.

II. *Présence du triméthylcarbinol* (*alcool isobutylique*) *dans l'alcool butylique du commerce.* — L'auteur, ayant préparé du chlorure de butyle avec l'alcool butylique de commerce (de la fabrique de M. Henner, à Wyl, canton de Saint-Gall), a reconnu que ce chlorure, décomposé par l'eau, donne du triméthylcarbinol; *cet alcool tertiaire se produit donc aussi dans la fermentation.*

III. *Action de l'acide iodhydrique sur les iodures alcooliques.*—L'iodure d'éthyle, chauffé à 150° avec HI, donne de l'hydrure d'éthyle; l'iodure de méthyle donne de même de l'hydrure de méthyle. Ces observations sont d'accord avec celles de M. Kékulé.

IV. *Hexaméthylénamine.* — L'éther méthylique chloré se prête très-bien à la préparation du dioxyméthylène et de ses dérivés. On peut ainsi obtenir des cristaux volumineux (dodécaèdres rhomboïdaux) d'hexaméthylénamine (2). Lorsqu'on distille ce corps avec des acides, il passe du dioxyméthylène. Une solution alcoolique d'hexaméthylénamine donne avec les sels d'argent un précipité volumineux qui déflagre par la chaleur.

V. *Sur l'innocuité des vapeurs du zinc-méthyle.*—Ces vapeurs, qui, d'après MM. Friedel et Crafts, sont vénéneuses, ont une odeur désagréable et une action irritante; mais, d'après les observations de l'auteur, elles n'exercent pas d'action fâcheuse sur l'économie.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 367.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V, p. 35 (1866).

VI. *Préparation de la monochlorhydrine du glycol.* Le procédé de M. Carius ne réussit qu'autant qu'on observe certaines précautions ; on remplit d'éthylène des ballons de 30 centimètres cubes au plus ; d'autre part on prépare de l'acide hypochloreux avec de l'oxyde jaune de mercure récemment précipité, mais *non desséché.* On s'assure par un essai spécial de la quantité d'eau qu'il renferme, et l'on fait un mélange de cet oxyde, de glace pilée et d'eau, de manière qu'il y ait 1 partie de HgO sec pour 15 p. d'eau, et l'on y fait passer du chlore jusqu'à saturation, après quoi on ajoute une nouvelle quantité (1/2 partie) d'oxyde de mercure. Le tout est alors versé dans les ballons renfermant l'éthylène. On abandonne les ballons dans l'obscurité, à 12°, pendant 80 heures environ, puis on étend d'eau le contenu des ballons, on ajoute du bisulfite de soude pour détruire l'excès d'acide hypochloreux, on filtre et on distille. On agite ensuite le produit distillé avec de l'éther, après l'avoir saturé de chlorure de sodium. Après la distillation de l'éther on obtient pour résidu la monochlorhydrine G^2H^5ClO. Un litre d'éthylène fournit ainsi 1 gramme de monochlorhydrine, c'est-à-dire le tiers de la quantité théorique.

Sur la créosote, par **M. K. FRISCH** (1).

M. A. E. Hofmann était arrivé, par ses recherches, à conclure que la créosote du goudron de bois de hêtre devait être de l'acide phénique impur, tandis que les travaux de MM. Gorup-Besanez, Hlasiwetz, H. Müller, conduisent à un résultat tout différent. L'auteur a repris cette question en opérant avec de la créosote provenant du vrai goudron de bois de hêtre, matière devenue très-rare dans le commerce. Cette créosote était presque incolore, légèrement brunâtre, se colorant plus fortement au soleil, d'une densité égale à 1,0874 à 20° et ne cristallisant pas à — 16°. Son odeur était un peu différente de celle de l'acide phénique, mais ses caractères de solubilité étaient sensiblement les mêmes. Elle renfermait 73,5 p. $^0/_0$ de carbone et 7,2 p. $^0/_0$ d'hydrogène ; elle commençait à bouillir à 195° et passait entièrement à 204°. Les portions passant à 204° avaient exactement la composition indiquée par M. Vœlckel.

L'auteur a préparé avec cette créosote le créosolate de potasse de M. Hlasiwetz ; la meilleure manière de préparer ce sel consiste à mélanger des solutions alcooliques de créosote et de potasse ; le sel cristallise alors en aiguilles ; après s'être ainsi assuré de la présence du créosol, il a porté son attention sur les produits qui accompagnent ce

(1) *Journal für praktische Chemie,* t. C, p. 283 (1867), n° 4.

principe. Le créosol ne donne pas, suivant M. Hlasiwetz, de produits nitrés cristallisables ; mais lorsqu'on traite la créosote elle-même par l'acide azotique, on obtient de l'acide oxalique et de l'acide picrique. L'auteur, à cette occasion, a étudié la solubilité du picrate de potasse dans l'alcool et dans l'eau. Une partie de ce sel se dissout, à 20°, dans 735 parties d'alcool à 90 centièmes, et à 0°, dans 1138 parties d'alcool ; à 20°, dans 273 parties d'eau, et à 0°, dans 441 parties. La créosote dissoute dans l'acide sulfurique, puis étendue d'eau, donne avec l'acide azotique de l'acide oxalique et de l'acide dinitrophénique. L'acide oxalique provient de l'alcool crésylique, mais les composés nitrés dérivent évidemment d'un composé phénylique.

Traitée par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, la créosote est vivement attaquée, et il se forme de l'acide chloranilique et du chloranile, ainsi que du quinon bichloré. L'auteur considère le composé décrit autrefois par M. Gorup-Besanez, sous le nom d'hexachloroxylon, comme un mélange d'hydroquinon bichloré et tétrachloré.

L'auteur pense que la créosote doit être envisagée comme une combinaison phénylée du créosol, et il la regarde comme correspondant au créosolate acide de potasse, en écrivant sa formule :

$$C^{16}H^{10}O^4, C^{16}H^9(C^{12}H^5)O^4 + HO.$$

La créosote pure donne avec une solution alcoolique de chlorure ferrique une coloration verte, tandis que l'alcool phénique se colore en brun ; une solution aqueuse de chlorure ferrique ne colore pas la créosote, tandis qu'elle colore l'alcool phénique en bleu.

Sur la production de la pyrocatéchine par la créosote du goudron de bois de hêtre, par M. GORUP-BESANEZ (1).

M. Hlasiwetz a montré que cette créosote est principalement formée par un corps dont la formule est $C^8H^{10}O^2$.

Lorsqu'on soumet ce corps à l'action simultanée du phosphore et de l'iode, il donne, entre autres produits, de la pyrocatéchine (acide oxyphénique), $C^6H^6O^2$ (2). Pour obtenir ce produit, on traite par l'eau le produit de la réaction, on sature par le carbonate de baryte, puis on ajoute de l'acétate de plomb à la liqueur filtrée ; on obtient ainsi un précipité floconneux blanc qu'on décompose, après lavage, par

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 298.

(2) Dans une note provisoire (*Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 280) M. Probst a annoncé que la pyrocatéchine prend naissance par l'action de la potasse en fusion sur la même créosote.

l'hydrogène sulfuré; la liqueur filtrée, étant évaporée au bain-marie, se colore légèrement en rouge et fournit des cristaux rhomboïdaux, transparents et très-brillants, sublimables à 150-160° en lames larges, tout à fait semblables à l'acide benzoïque. Le produit ainsi obtenu possède la composition, les propriétés et les réactions de la pyrocatéchine.

D'après l'auteur, l'hexachloroxylon obtenu autrefois par lui en faisant réagir le chlorate de potasse sur la créosote, et qu'il avait envisagé comme un mélange des composés homologues

$$C^8H^4Cl^4O^2 \text{ et } C^9H^6Cl^4O^2,$$

est un mélange de

$$C^8H^4Cl^4O^2 \text{ et de } C^8H^3Cl^3O^2.$$

Sur quelques dérivés de la benzoïne, par **M. N. ZININ** (1).

Lorsqu'on chauffe pendant 7 à 8 heures à 130°, dans des tubes scellés, de la benzoïne avec de l'acide chlorhydrique très-concentré, il se forme une huile qui surnage l'acide et qui se concrète lentement en une masse cristalline feuilletée; avec un acide plus étendu, il faut chauffer vers 170°, mais il paraît se former alors encore d'autres produits. Cette masse feuilletée a la même densité que la benzoïne et peut se dédoubler en trois combinaisons; l'une de ces combinaisons, cristallisée en écailles blanches, est peu soluble dans l'éther, et peut être ainsi facilement isolée; si à la solution éthérée on ajoute de l'alcool et qu'on chasse l'éther, il se sépare une nouvelle quantité de ces cristaux moins solubles dans l'alcool que dans l'éther. Pour 100 de benzoïne, on obtient 28 de ce produit. La solution alcoolique ou éthérée d'où s'est séparé ce corps, est jaune et donne par l'évaporation des cristaux de benzile (26 p. $^0/_0$ de la benzoïne employée), et le résidu (40 p. $^0/_0$) forme une huile épaisse, jaune, insoluble dans l'eau.

Le composé cristallisé en écailles blanches renferme $C^{28}H^{20}O$, l'auteur le nomme *lépidène*; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, qui n'en retient que 1 pour 1000 après le refroidissement. Il se dissout dans 52 parties d'éther à 17° et dans 38 parties à 100°, dans 28 parties d'acide acétique cristallisable bouillant et dans 500 parties du même acide à froid; il n'exige que 2 parties de benzine bouillante et 8 parties de benzine froide pour se dissoudre. Il se dépose de l'alcool et de l'acide acétique en aiguilles aplaties ou en lamelles hexa-

(1) *Bulletin de l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg*, t. XI, p. 151 1866). — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 313.

gonales. Il fond à 175°, reste longtemps visqueux en se refroidissant, et se volatilise à 220°.

La potasse solide ou la potasse alcoolique bouillante ne décompose pas le lépidène. L'acide azotique le transforme en aiguilles jaunes qui sont un produit d'oxydation, lequel se forme aussi, mais plus difficilement, par l'emploi de l'acide chromique; ces aiguilles sont accompagnées d'un produit résineux dont on se débarrasse par cristallisation dans l'éther ou dans l'acide acétique.

On obtient aussi des tables carrées qui constituent l'*oxylépidène*,

$$C^{28}H^{20}O^{2},$$

insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'éther, plus soluble dans l'acide acétique et plus encore dans la benzine. Il fond à 220°; chauffé près de son point d'ébullition, il se transforme en une résine soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'où elle se sépare en aiguilles possédant des propriétés nouvelles; elles sont fusibles, mais se concrètent en une résine, volatiles sans décomposition. Traité, en solution acétique, par le zinc, l'oxylépidène se transforme de nouveau en lépidène. L'oxylépidène, bouilli pendant longtemps avec une solution alcoolique de potasse, se dissout et se sépare, par le refroidissement, en cristaux qui ne sont plus de l'oxylépidène.

Lorsqu'on traite une solution acétique de lépidène, à chaud, par le brome, on obtient par le refroidissement une masse d'aiguilles plates $C^{28}H^{18}Br^{2}O$, incolores après un lavage à l'alcool. Ce composé bromé présente à peu près les mêmes caractères de solubilité que le lépidène; il fond à 170° et se concrète en une masse résineuse. Le bibromolépidène, traité par de l'acide azotique, donne des aiguilles analogues à l'oxylépidène.

Le perchlorure de phosphore transforme le lépidène en un liquide rouge qui, lavé à l'eau et dissous dans l'alcool, donne des aiguilles d'un corps qui n'a pas été examiné.

Sur quelques nouveaux composés organiques sulfurés,
par M. SAYTZEFF (1).

Oxysulfure de diamyle $(\text{Ɵ}^{5}\text{H}^{11})^{2}\text{ꞩ}\text{Ɵ}$. — Il fond à 37-38°; il n'est pas attaqué par le zinc-éthyle, l'iodure d'éthyle et l'iodure d'amyle; traité par HI à 100°, il donne une huile brune, insoluble dans l'eau, se décomposant par l'ébullition.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 358. — Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 334 (1866).

Sulfure de butyle $(C^4H^9)^2S$. — S'obtient par l'action du sulfure de potassium sur le chlorure de butyle, à 100°, pendant 10 heures; desséché et rectifié, il distille entre 176 et 185°. Densité à 0° = 0,849. Par l'action de l'acide azotique fumant, il forme de l'oxysulfure de butyle, en même temps qu'une petite quantité d'un corps plus oxygéné et d'un acide sulfuré (acide butylsulfureux ?).

Sulfure d'éthylamyle $\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}S$. — Obtenu par l'action de l'amylmercaptide de sodium $C^5H^{11}NaS$ sur l'iodure d'éthyle; c'est un liquide limpide, d'une odeur alliacée, insoluble dans l'eau. Densité à 0° = 0,852; il bout à 158°. M. Carius avait obtenu ce corps par l'action du sulfhydrate de sulfure de potassium, en solution alcoolique, sur l'iodure d'amyle ou par l'action de l'alcool amylique sur le disulfophosphate d'éthyle; dans les deux cas, il obtenait un liquide, bouillant à 132°, et ne donnant, par l'acide azotique fumant, que de l'acide éthylsulfureux; d'après l'auteur, au contraire, on n'obtient que des traces de ce produit et l'oxysulfure $(C^5H^{11},C^2H^5)SO$.

Oxysulfure d'éthyle $(C^2H^5)^2SO$. — On sait que M. d'Oefele, en traitant le sulfure d'éthyle par l'acide azotique fumant, a obtenu la *diéthylsulfane* $(C^2H^5)^2SO^2$, tandis que par l'acide azotique faible il a obtenu un liquide qui, par une oxydation plus avancée, se transforme également en diéthylsulfane. D'après les recherches de l'auteur, ce liquide intermédiaire est l'oxysulfure d'éthyle.

Lorsqu'on fait tomber, goutte à goutte, du sulfure d'éthyle dans l'acide azotique à 1,2 de densité, il s'y dissout; on étend d'eau et on évapore au bain-marie pour chasser la majeure partie de l'acide, en ajoutant, de temps à autre, de l'eau, pour que l'acide ne se concentre pas. On neutralise alors par le carbonate de baryte, on évapore à sec et on reprend par l'alcool.

La solution alcoolique renferme, outre l'oxysulfure, de l'éthylsulfite de baryum qu'on peut précipiter par une addition d'éther. Enfin, la solution éthérée étant évaporée, on reprend le résidu par l'eau, en présence de laquelle on chauffe à 160° pour détruire les dernières traces du sel barytique; la solution aqueuse abandonne l'oxysulfure d'éthyle par l'évaporation; c'est un liquide sirupeux incolore, se concrétant par le froid, ne se volatilisant pas sans décomposition; les agents réducteurs le transforment en sulfure d'éthyle, et les agents oxydants, en diéthylsulfane.

Oxysulfure de méthyle $(CH^3)^2SO$. — L'acide azotique concentré attaque énergiquement le sulfure de méthyle; aussi faut-il avoir soin de

refroidir. Pour retirer l'oxysulfure formé, on opère comme pour l'oxysulfure d'éthyle. L'apparence et les propriétés de ces deux corps sont tout à fait semblables; le zinc et l'acide sulfurique les réduisent à l'état de sulfure de méthyle. Ils se combinent aux acides.

L'*azotate d'oxysulfure de méthyle*, $(CH^3)^2SO,HAzO^3$, se forme par l'action de l'acide azotique sur le sulfure de méthyle; il se dépose de sa solution aqueuse (lorsqu'on ne neutralise pas par le carbonate de baryte) à l'état d'une masse cristalline formée d'aiguilles déliquescentes, plus solubles dans l'eau que dans l'alcool et dans l'éther. Sa réaction est acide; il fond à 100° et déflagre à une température un peu plus élevée. Le groupe $(CH^3)^2SO$ se comporte comme l'ammoniaque.

Méthylsulfane $(CH^3)^2SO^2$. — Ce corps se forme lorsqu'on traite, au bain-marie, dans des tubes scellés, pendant plusieurs heures, le sulfure de méthyle par l'acide azotique concentré. Il cristallise en prismes solubles dans l'eau et l'alcool, solubles dans l'acide azotique, mais sans s'y combiner. Il fond à 109° et se concrète à 99°. Il bout à 238° sans décomposition. Les agents réducteurs le transforment en sulfure de méthyle.

Préparation de l'acide et de l'éther butyrique, par M. J. STINDE (1).

On expose à une température tiède, dans un tonneau, 50 kil. de gousses de caroubier (*ceratonia siliqua*), réduites en menus morceaux, auxquelles on ajoute assez d'eau à 28° pour en faire une bouillie liquide; après quelques jours on y ajoute 12 kil. de craie en poudre, et l'on attend que la fermentation s'établisse; on agite de temps à autre, en y ajoutant, s'il le faut, de l'eau tiède. Après six semaines, on peut retirer la masse du tonneau, et en extraire l'acide butyrique en distillant avec 36 kilogr. d'acide sulfurique et 60 kilogr. d'alcool dans un alambic en cuivre.

Action de l'eau, à une haute température, sur quelques acides, par MM. MORKOWNIKOFF et de PURGOLD (2).

Lorsqu'on chauffe, dans des tubes scellés, de l'acide citrique avec de l'eau, il se produit beaucoup d'acide carbonique; les auteurs pensaient qu'il se serait produit en même temps de l'acide oxypyrotartrique, et peut-être aussi de l'acide bioxypyrotartrique et de l'acide formique. Mais, par le fait, l'acide citrique éprouve la même transfor-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 315.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 264. Mai 1867.

mation que par la distillation sèche. D'après les expériences des auteurs, il en est encore de même pour d'autres corps, et il est possible qu'on ait là un nouveau moyen de produire les acides pyrogénés.

L'acide citrique a été chauffé à 160° avec dix fois son poids d'eau; après 10 heures, la décomposition était partielle, et, pour la rendre complète, il a fallu plusieurs jours; en présence de l'acide sulfurique faible, elle est plus rapide. Le liquide fournit alors, après évaporation, des cristaux colorés en jaune, qui, après avoir été redissous et purifiés par le noir animal, ont présenté les caractères de l'acide itaconique pur, fusible à 160°. Les eaux-mères de ces cristaux ont fourni encore des aiguilles blanches, fusibles à 200° et paraissant être de l'acide mésaconique, isomère de l'acide itaconique. On peut représenter la formation de ce dernier par l'équation :

$$C^3H^4(HO)\left\{\begin{array}{l}CO,OH\\CO,OH\\CO,OH\end{array}\right. = C^3H^4\left\{\begin{array}{l}CO,OH\\CO,OH\end{array}\right. + CO^2 + H^2O.$$

Les acides tartrique, quinique, lactique, anisique, ainsi que quelques dérivés par substitution de l'acide benzoïque, étant traités de même, donnent aussi de l'acide carbonique, mais la réaction est beaucoup moins simple. L'acide tartrique, par exemple, traité par l'eau à 180°, donne de l'acide carbonique et probablement de l'acide pyrotartrique qui se décompose lui-même; le produit de la réaction a une odeur de caramel. L'acide anisique se décompose à 200°, et le produit de cette décomposition fournit avec le chlorure ferrique le caractère du phénol.

Action du zinc sur le trichlorure de phosphore et l'iodure d'éthyle, par MM. CHAPMANN et H. SMITH (1).

Dans l'intention d'obtenir la triphosphamine, les auteurs ont chauffé au bain-marie des tubes renfermant du zinc, du trichlorure de phosphore et de l'iodure d'éthyle. La réaction ne s'est produite qu'après 8 à 9 heures; l'extérieur du tube est devenu d'un jaune orangé et le zinc s'est recouvert d'un dépôt brun; par le refroidissement, il s'est formé des cristaux orangés, presque rouges, qui se sont dissous de nouveau à chaud. Ces cristaux, desséchés dans un courant d'acide carbonique sec, ont été analysés et n'étaient autres que du biiodure de phosphore pur. Le liquide des tubes, d'où s'étaient séparés les cristaux,

(1) *Laboratory*, 23 avril 1867. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 412.

traité par l'eau, a donné un gaz exempt de phosphore et qui était de l'hydrure d'éthyle; en même temps il s'est déposé une matière brune qui, bouillie avec la potasse, a dégagé de l'hydrogène phosphoré. La solution aqueuse renfermait du chlorure et des traces d'iodure de zinc. Il ne s'était pas formé trace de triéthylphosphine.

Sur la préparation du pyrrol et sur un acide qui en dérive, par M. GOLDSCHMIDT (1).

L'auteur a obtenu le pyrrol (alcaloïde contenu dans les produits de distillation des os) en chauffant à 180-200°, dans une cornue, du mucate d'ammoniaque avec de la glycérine; le mucate d'ammoniaque se décompose alors en carbonate d'ammoniaque et en pyrrol qui distille d'une manière très-régulière.

En traitant le pyrrol par l'oxyde d'argent, celui-ci est réduit et l'on obtient un acide particulier soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, sublimable en aiguilles, et formant avec les sels de plomb et d'argent des précipités peu solubles. L'auteur poursuit cette étude.

Sur la préparation de la nicotine, par M. PRIBRAM (2).

On fait digérer à chaud, pendant 24 heures, 3 kilogr. de tabac en feuilles avec 10 litres d'eau additionnée de 90 grammes d'acide sulfurique, puis on évapore le liquide filtré jusqu'à consistance pâteuse, au bain-marie, après y avoir ajouté 125 grammes de charbon pulvérisé, pour empêcher la masse de s'agglutiner; on achève à une douce chaleur la dessication du résidu, puis on le broie et on le fait digérer à chaud, pendant 24 heures, avec 3 fois son poids d'alcool à 90 centièmes. On distille ensuite la solution alcoolique et on reprend le résidu par l'eau; on obtient ainsi une liqueur aqueuse brune qui renferme toute la nicotine et en même temps du sulfate d'ammoniaque; on distille avec un excès de potasse, on sature par l'acide sulfurique le liquide distillé incolore, on évapore au bain-marie et on reprend le résidu sec par l'alcool absolu qui dissout tout le sulfate de nicotine. L'alcool ayant été distillé, on met la nicotine en liberté par la potasse, et on agite avec de l'éther qui enlève la nicotine et forme une couche supérieure distincte; cette couche, étant décantée, abandonne ensuite la nicotine après évaporation de l'éther.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 280. Mai 1867.

(2) *Wittsteins Vierteljahreschrift*, t. XVI, p. 185. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 381.

Sur l'extraction de la berbérine du bois de Coscinium fenestratum, par M. J. STENHOUSE (1).

Le bois de *Coscinium fenestratum* renferme, comme l'a déjà constaté M. Perrins, 1 et 1/2 à 3 et 1/2 p. % de berbérine. Pour l'extraire, on fait bouillir 20 parties de ce bois, réduit en poudre, avec une solution de 1 partie d'acétate neutre de plomb, additionné de 1 partie de litharge, et étendant ensuite d'eau. On filtre et on épuise par l'eau le résidu de la filtration pour ajouter ce liquide à une nouvelle opération. On concentre la liqueur filtrée en présence d'un excès de litharge, jusqu'à ce que le liquide donne par le refroidissement des faisceaux d'aiguilles de berbérine brute d'un brun foncé. On ajoute de l'acide azotique aux eaux-mères de ces cristaux, et après quelques jours il s'en sépare des cristaux d'azotate de berbérine, très-peu solubles dans un liquide chargé d'acide azotique. Ce sel étant traité, à l'ébullition, par de l'eau bouillante et de la chaux (les alcalis et l'ammoniaque altèrent la berbérine), donne la berbérine à l'état de liberté. Pour la purifier, on la dissout dans l'eau bouillante et l'on y ajoute du sous-acétate de plomb tant qu'il se forme un précipité; la liqueur filtrée se prend peu à peu en une masse cristalline qu'on redissout dans l'eau bouillante, après l'avoir exprimée, et qu'on traite ensuite par l'hydrogène sulfuré et par l'acide acétique; enfin, par le refroidissement, la berbérine presque pure se dépose en aiguilles jaunes brillantes. On achève sa purification par plusieurs cristallisations dans l'eau. La berbérine est soluble dans la benzine et dans le sulfure de carbone. Elle paraît exister dans le bois précité à l'état de combinaison avec un acide.

Sur une combinaison directe de l'aldéhyde avec l'acide cyanhydrique, par MM. Maxwell SIMPSON et Armand GAUTIER (2).

La synthèse de l'alanine par l'aldéhydate d'ammoniaque et les acides cyanhydrique et chlorhydrique, et celle de l'acide lactique par l'ébullition d'une solution aqueuse d'aldéhyde avec un mélange de ces derniers acides, rendaient probable l'existence d'un corps intermédiaire, répondant à la première phase des réactions précédentes. C'est ce corps qui fait le sujet de cette note.

Lorsqu'on mélange une molécule d'aldéhyde bien sèche avec une

(1) *Journal of Chemical Society*, t. v, p. 187. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 307.

(2) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 414 (1867).

molécule d'acide cyanhydrique anhydre, les deux corps se dissolvent sans réagir. L'action de la chaleur à 100° ne semble pas hâter leur combinaison ; mais si on les laisse pendant 8 ou 10 jours en contact, leur union s'opère peu à peu et le liquide reste parfaitement transparent et incolore; si on le distille, rien ne passe avant 160° et la majeure partie bout de 174° à 185°. Le point d'ébullition constant est entre 182 et 184°.

Si l'on reprend le liquide distillé lentement à cette température et qu'on essaye de le fractionner, on s'aperçoit qu'une bonne partie repasse de 40° à 60°, et qu'il s'est reproduit par la simple volatilisation un composé des deux générateurs.

Le liquide ainsi dissocié par la simple ébullition, abandonné de nouveau à lui-même, redistille encore au bout de quelques jours à 183°.

Les parties bouillant à 180° et 184° ont été analysées et ont donné les résultats suivants :

	Liquide bouillant à 180°.	Liquide bouillant à 184°.	Théorie $CAzH, C^2H^4O$.
C	49,78	51,70	50,71
H	7,44	7,64	7,04
Az	20,42	»	19,83

Ces analyses prouvent que ce corps résulte de l'union d'une molécule d'acide cyanhydrique et d'une molécule d'aldéhyde, et que son point d'ébullition est situé entre 180° et 184°.

Des essais faits avec des quantités relatives différentes d'acide cyanhydrique et d'aldéhyde, nous ont prouvé que c'est toujours le même corps qui se forme dans diverses circonstances de temps, de contact et de température.

En nous fondant sur la production synthétique de ce corps, nous le nommerons cyanhydrate d'aldéhyde.

Propriétés. — Le cyanhydrate d'aldéhyde est un liquide incolore, d'un aspect huileux, d'une odeur rappelant légèrement celle de ses deux générateurs, d'une saveur amère et âcre; il ne cristallise pas à — 21°, mais devient alors sirupeux. Il peut subir assez longtemps l'action de la chaleur à 150° sans se dissocier beaucoup, mais à 180° il se dédouble activement et l'on doit pousser rapidement la distillation, si l'on veut empêcher la décomposition d'une portion considérable de la matière. Il est soluble dans l'eau en forte proportion. Chauffé en présence de l'eau à 150° pendant 3 heures, le cyanhydrate d'aldéhyde ne subit aucune altération et peut en être séparé par la distillation.

La potasse caustique paraît hâter son dédoublement en ses deux

composants ; il se forme du cyanure de potassium, de la résine d'aldéhyde et de l'ammoniaque.

Le gaz ammoniac se dissout en assez grande quantité à — 10° dans le cyanhydrate d'aldéhyde. Si l'on scelle le tube qui contient ce mélange et qu'on le porte dans un bain à 100°, le gaz alcalin est absorbé, pour la majeure partie ; la liqueur soumise alors à la chaleur du bain-marie, puis à l'action du vide au-dessus de l'acide sulfurique pour chasser le gaz ammoniac, laisse un corps sirupeux, jaunâtre, de saveur amère, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, peu odorant, et alcalin aux papiers réactifs.

Traité par l'acide chlorhydrique, ce sirop donne une cristallisation de chlorhydrate, et celui-ci, traité par le chlorure platinique, produit un chloroplatinate assez soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool éthéré.

Les analyses de ce sel ne nous ont pas assez satisfait pour que nous les donnions ici. Nous y reviendrons plus tard.

L'ammoniaque aqueuse paraît agir de la même manière.

L'acide chlorhydrique, en solution aqueuse concentrée, réagit avec énergie à la température ordinaire sur le cyanhydrate d'aldéhyde, mais on peut aisément mêler ces deux corps au-dessous de 0°. Si on laisse alors leur mélange s'échauffer peu à peu dans le matras ouvert qui les contient, on obtient une cristallisation abondante. Le tout évaporé au-dessous de 100°, repris par l'alcool, et la solution alcoolique filtrée, évaporée de nouveau, a laissé un résidu sirupeux qui, traité par un excès d'oxyde de zinc pur, à la température de 100°, après avoir été additionné d'eau, a donné, après filtration et refroidissement, de jolis cristaux prismatiques d'un sel de zinc que l'on a reconnu être du lactate d'après l'analyse suivante :

	Expérience.	Théorie.
Ꞓ	29,84	29,63
H	4,52	4,13
Zn	26,77	26,75

L'insolubilité de ce lactate de zinc dans l'alcool, sa non-décomposition à 150° et sa forme cristalline, nous permettent de penser que nous avons ainsi obtenu du lactate ordinaire, et non du sarcolactate de zinc.

Il résulte de l'action de la potasse et de celle de l'acide chlorhydrique que notre corps est isomérique et non identique avec la monocyanhydrine du glycol.

Nous avons essayé de prendre la densité de vapeur de notre combi-

naison, mais sa facile résinification au-dessus de 200° nous a empêchés d'obtenir des résultats satisfaisants. Si de l'augmentation de poids du ballon où l'on a pris la densité on soustrait le poids de la résine qui s'y dépose, on obtient la densité de vapeur de l'acide cyanhydrique. Toutefois il nous semble évident, d'après la décomposition du cyanhydrate d'aldéhyde en *acide lactique* $C^3H^6O^3$ et en chlorure ammonique, et son dédoublement par la chaleur en acide cyanhydrique et *aldéhyde ordinaire*, que le corps est le résultat de la combinaison d'une seule molécule de chacun des deux composants et non de l'union de l'acide cyanhydrique avec un polymère de l'aldéhyde, tel que l'élaldéhyde ou la paraldéhyde.

Le cyanhydrate d'aldéhyde nous paraît être l'un des exemples les plus frappants, en chimie organique, d'un composé que la chaleur dédouble exactement en ses générateurs, au moment même de sa vaporisation, et que l'action prolongée du temps reproduit.

Sur une nouvelle série d'homologues de l'acide cyanhydrique, par M. A. W. HOFMANN (1).

— Suite. —

Les nouveaux cyanures, tout en se distinguant des nitriles d'une manière bien caractérisée, présentent avec eux de grandes analogies, et notamment ils subissent la même transformation sous l'influence de l'eau.

L'auteur a essayé d'obtenir ces nouveaux cyanures par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur les formiates des monamines primaires; ainsi l'on pouvait espérer que le formiate d'amylamine donnerait le cyanure d'amyle. La réaction n'est pas régulière et il se produit des altérations profondes, de sorte que l'on ne réussit pas.

Les nouveaux corps se produisent dans plusieurs autres circonstances. L'odeur repoussante observée depuis longtemps dans la distillation des sulfométhylate, sulféthylate et sulfamylate de potasse avec le cyanure de potassium est due à leur formation.

M. Meyer, en faisant réagir, dans un tube scellé, l'iodure d'éthyle sur le cyanure d'argent, a obtenu avec l'iodure d'argent une combinaison peu stable de cyanure d'argent et de cyanure d'éthyle; il se forme dans la même réaction un liquide d'une odeur redoutable.

M. Hofmann a repris ces expériences.

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 448 (1867). — Voir la première partie dans ce volume, p. 213 (sept. 1867). Dans l'extrait précité, on avait réuni l'analyse des Notes de M. Hofmann présentées à l'Académie dans les séances des 26 août et 2 septembre 1867. (*Rédact.*)

L'iodure de méthyle et l'iodure d'éthyle sont attaqués par le cyanure d'argent à la température de l'eau bouillante; mais la réaction est complexe. Il se forme une matière brune, solide, ayant l'apparence du paracyanogène, ainsi qu'une huile jaunâtre, douée de l'odeur des nouveaux cyanures.

La réaction est plus nette avec l'iodure d'amyle. 2 molécules de cyanure d'argent réagissent avec violence sur 1 molécule d'iodure d'amyle à la température d'ébullition de ce dernier corps; aussi ne faut-il employer qu'une petite quantité de matière.

On fait l'expérience dans une cornue s'adaptant à la partie inférieure d'un réfrigérant dont la partie supérieure communique avec une série de flacons laveurs. Dans le premier de ces flacons, qui est vide, il se condense une petite quantité de cyanure d'amyle; le second flacon renferme de l'eau destinée à retenir l'acide cyanhydrique, le troisième contient de l'eau et du brome pour transformer l'amylène en bromure. Après une heure de digestion, il reste dans la cornue une matière noirâtre qui est un mélange d'iodure d'argent et d'une combinaison de cyanure d'argent avec le cyanure d'amyle. Voici la réaction principale :

$$C^5H^{11}I + AgCAz = AgI + AgCAz,C^5H^{11}CAz \quad (1).$$

Une partie de cyanure d'amyle se scinde en amylène et en acide cyanhydrique :

$$C^5H^{11}CAz = C^5H^{10} + CHAz.$$

Cette action secondaire donne lieu à une perte considérable si la réaction est tumultueuse.

Pour séparer le cyanure d'amyle du résidu de la cornue, on soumet celui-ci à la distillation sèche. Il se dégage de l'acide cyanhydrique, de l'amylène et du cyanure d'amyle qui, séparé de l'amylène par plusieurs rectifications, bout de 135 à 137°, et représente ce cyanure à l'état de pureté.

Il reste une quantité notable d'un liquide bouillant à une température supérieure. Il paraît renfermer divers produits parmi lesquels est le capronitrile.

(1) C = 12; O = 16; Az = 14; I = 126; Cl = 35,5; Ag = 108; H = 1.

Sur une nouvelle série d'homologues de l'acide cyanhydrique,

par **M. A. W. HOFMANN** (1).

— Réponse à une note de M. A. Gautier (2). —

Dans une Lettre communiquée par M. Dumas à l'Académie, le 9 de ce mois, j'avais signalé que l'action des cyanures d'argent sur les iodures alcooliques, indiquée pour la première fois par M. Meyer, il y a quelques années, donnait naissance au même corps que le traitement des monamines primaires par le chloroforme. En rappelant les expériences de M. Meyer, je disais :

« Si de tels résultats n'ont pas attiré davantage l'attention des chimistes, c'est parce que l'auteur n'a pas pu réussir à isoler un corps défini et à constater le produit complémentaire de la formation de l'éthylamine, c'est-à-dire l'acide formique. M. Meyer, du reste, dit lui-même que son travail est resté inachevé, et on comprend que des expériences, d'ailleurs exécutées avec précision, soient tombées dans un oubli tel, que ni lui ni aucun autre chimiste ne les ont reprises depuis leur publication (3). »

Au moment où j'écrivais ces lignes, j'ignorais que M. A. Gautier, dont les recherches sur l'acide cyanhydrique sont bien connues des chimistes, eût répété les expériences de M. Meyer. Le même numéro des *Comptes rendus*, où se trouve insérée ma troisième Lettre (4), contient une Note de M. Gautier sur « une nouvelle série des éthers cyanhydriques gras ». Dans cette Note il cite un passage de la *Chimie* de M. A. Naquet, publiée il y quelques mois à peine. Le voici :

« M. Gautier a découvert un cas d'isomérie très-remarquable; le cyanure d'éthyle, préparé par l'action du cyanure d'argent sur l'iodure d'éthyle, n'est point identique avec celui qui résulte de l'action du cyanure de potassium sur le sulfovinate de potasse ; le premier est volatil à 82°, a une odeur désagréable et se combine instantanément à froid avec l'acide chlorhydrique, en développant de la chaleur comme l'ammoniaque; le second bout à 98°, a une odeur éthérée qui n'est point désagréable, lorsqu'il est pur, et exige un certain temps pour s'unir aux hydracides ; on s'expliquerait peut-être les différences entre ces deux isomères en représentant le cyanure d'éthyle ordinaire par la formule $(C^3H^5)'''Az$, et le cyanure de M. Gautier par $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}Az$. »

(*Communication particulière.*)

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 484.

(2) Voir plus haut dans ce volume la note de M. Gautier, p. 216 (sept. 1867).

(3) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 450 (1867).

(4) Voir plus haut, p. 280.

Cet extrait prouve que M. Gautier a bien reconnu que, par l'action du cyanure d'argent sur l'iodure d'éthyle, il se produit un corps isomère du cyanure d'éthyle engendré par la distillation d'un sulféthylate avec le cyanure de potassium. Je m'empresse donc de faire cette rectification, mais je ferai remarquer que là s'est bornée l'observation de M. Gautier. Le fait capital de la réaction, à savoir : que le nouveau cyanure se scinde en éthylamine et en acide formique, n'est pas mentionné par M. Naquet, et n'a été annoncé par M. Gautier qu'*aprés* avoir eu connaissance de mon propre travail qui précisait et généralisait à la fois ce dédoublement pour tous les isomères des nitriles. Je dirai la même chose des considérations théoriques qu'il introduit dans sa Note. S'il est parfaitement vrai que la théorie dût faire prévoir les transformations de cette classe de corps, il n'est pas moins vrai que M. Gautier n'a conçu ces prévisions théoriques qu'*aprés* que j'en ai eu fait connaître la réalisation.

Je n'aurais pas fait ces observations sans la phrase par laquelle M. Gautier finit sa communication :

« Dans le cas où, comme je le pense, les cyanures nouveaux que je produis avec les iodures alcooliques et le cyanure d'argent seraient identiques avec ceux que M. W. Hofmann vient d'annoncer pouvoir s'obtenir par une autre méthode, les citations faites en commençant cette Note me permettent, je l'espère, d'établir mon droit de priorité à la découverte de ces nouveaux isomères des nitriles de la série grasse. »

Rien n'est plus loin de ma pensée que l'intention de chercher à diminuer l'importance des recherches de M. Gautier, mais je ne doute pas que tous les chimistes ne reconnaissent avec moi que, dans la question qui nous occupe, comme dans la plupart des questions scientifiques, on n'est pas parvenu à la vérité d'un seul bond, mais pas à pas, et que, dans le cas actuel, son développement comprend trois phases bien distinctes.

M. Meyer, en étudiant l'action de l'iodure d'éthyle sur le cyanure d'argent, a découvert qu'il se formait dans cette réaction un corps à odeur repoussante, ayant la même composition que le cyanure d'éthyle, dont il diffère en ce qu'il donne une combinaison cristalline avec le cyanure d'argent et qu'il fournit de l'éthylamine sous l'influence des acides; mais il n'a pu préparer ce corps dans un état suffisant de pureté pour pouvoir lui trouver un point d'ébullition constant.

M. Gautier, en répétant l'expérience de M. Meyer, a reconnu, comme ce dernier, que le produit de la réaction diffère de celui qui résulte de

l'action du sulfovinate de potassium sur le cyanure de potassium. Il a en outre préparé la substance pure, et il a déterminé son point d'ébullition inférieur de 16° à celui du cyanure d'éthyle ordinaire.

Moi-même j'ai trouvé, à mon tour, que les monamines primaires des séries aromatique et grasse se transforment, sous l'influence du chloroforme, en isomères des nitriles, et j'ai précisé la différence qui existe entre les deux groupes, en démontrant que tous les deux donnent par leur décomposition un produit constant et un produit variable. Le premier est l'ammoniaque pour les nitriles, et l'acide formique pour les cyanures isomères; le second est un acide des séries grasse ou aromatique pour les nitriles, et une monamine alcoolique ou phénolique pour les cyanures.

J'ai, en outre, démontré par l'expérience que les dérivés des monamines primaires et les produits obtenus par le procédé de M. Meyer sont les mêmes corps.

Je crois que M. Gautier peut, sans amoindrir la gloire à laquelle ses recherches lui donnent droit, laisser participer M. Meyer à l'honneur de cette découverte, et admettre même que l'auteur de cette Note a, lui aussi, fourni sa modeste contribution. *Suum cuique!*

En terminant, je prendrai la liberté d'ajouter que la réclamation de priorité de M. Gautier ne saurait m'empêcher de poursuivre mes recherches, d'autant plus que, dans ces derniers temps, mes expériences sur les transformations de nouveaux cyanures sous l'influence des agents chimiques m'ont déjà conduit à des résultats très-nets. Je citerai le suivant :

Les nouveaux cyanures peuvent, exactement comme les éthers cyaniques, fixer les ammoniaques en donnant naissance à une série de diamines qui n'est ni moins nombreuse, ni moins variée que le groupe des urées composées, l'existence de ces corps étant d'ailleurs déjà indiquée par le rapprochement des cyanures et des cyanates que j'avais fait dans ma première Lettre à M. Dumas (1).

Sur les nitriles de la série des acides gras,

par **M. Armand GAUTIER.**

— Mémoire adressé par l'auteur. —

J'ai annoncé dans ce Recueil, en 1865 (2), la découverte de combinaisons que forme l'acide cyanhydrique avec les acides bromhydrique

(1) Voir dans ce volume, p. 213.

(2) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., séance du 28 juillet 1865, t. IV, p. 82, et la note page 88 du même volume.

et iodhydrique (1). J'exposais, dans cette première note, que le groupement ȻH étant triatomique dans l'acide cyanhydrique AzCH, peut jouer le rôle de H^3, et que les combinaisons Az(ȻH)‴,HI et Az(ȻH)‴,HBr correspondent aux sels d'ammoniaque AzH^3,HI et AzH^3,HBr. Il s'ensuivait que les radicaux $Ȼ^2H^3$, $Ȼ^3H^3$, triatomiques comme ȻH, qui se trouvent dans l'acétonitrile $Ȼ^2H^3Az$, dans le propionitrile $Ȼ^3H^5Az$, devaient se comporter comme ȻH, et que les nitriles de la série grasse devaient jouir de la propriété de donner aussi des sels avec les hydracides. C'est cette conception théorique de la constitution de ces corps, si singuliers au premier abord, que j'ai exposée à propos de l'iodhydrate d'acide cyanhydrique dans le mémoire cité plus haut, et dont j'ai depuis publié successivement la vérification expérimentale dans les *Comptes rendus* (2). Je me propose d'exposer ici celles de ces recherches qui n'ont pas encore été publiées dans le Bulletin de la Société.

Chlorhydrate de formonitrile ou d'acide cyanhydrique. — Tandis que les bromhydrate et iodhydrate d'acide cyanhydrique se produisent directement avec facilité, le chlorhydrate paraît d'abord ne pouvoir être obtenu. Si l'on fait passer le gaz acide chlorhydrique dans du formonitrile anhydre, modérément refroidi, le courant de gaz acide l'entraîne peu à peu, et il ne reste plus rien dans le matras; si l'on refroidit l'acide cyanhydrique à — 15°, et qu'on chauffe ensuite la solution d'acide chlorhydrique dans l'acide cyanhydrique, les deux corps se volatilisent en ne laissant que fort peu de résidu; enfin si l'on fait réagir les deux acides à l'état de gaz, ils ne paraissent avoir aucune action l'un sur l'autre. Pour obtenir la combinaison, on fait passer, jusqu'à saturation, un courant d'acide chlorhydrique dans l'acide cyanhydrique anhydre maintenu à — 15 ou — 20° dans un matras en verre fort; on retire alors le matras du mélange réfrigérant, on le ferme solidement, et on le porte à + 35 ou 40°. Aucune combinaison n'a encore lieu; mais si alors on le laisse de nouveau refroidir, il se produit à un moment donné une vive réaction; la liqueur s'échauffe considérablement, entre en ébullition, et une masse cristalline blanche envahit tout le liquide; c'est le chlorhydrate d'acide cyanhydrique. En

(1) M. Gal a obtenu également, à la même époque, les combinaisons de l'acide cyanhydrique avec les acides bromhydrique et iodhydrique. (Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 431 [1865].) F. L.

(2) Action des composés acides chlorés, bromés, iodés et sulfurés sur les éthers éthyl- et méthylcyanhydriques (*Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. LXIII, p. 920 [1866]). — Sur le chlorhydrate d'acide cyanhydrique (*Ibid.*, t. LXV, p. 410 [1867]). — Sur une nouvelle base dérivée de l'acide cyanhydrique (*Ibid.*, t. LXV, p. 472 [1867]).

répétant la même opération, on peut ainsi transformer en chlorhydrate la plus grande partie de l'acide cyanhydrique employé.

Pour purifier ce corps, on n'a qu'à placer le matras où il est contenu, pendant quelques minutes, à 40 ou 50°. On le pulvérise alors rapidement dans l'air sec, et on le soumet encore pendant quelques minutes à la même température dans le vide.

Analysé, il a donné les résultats suivants :

	Expérience :		Théorie
	corps récent.	non récent.	pour $CHAz,HCl$.
C	18,17	»	18,89
H	3,61	»	3,15
Az	21,99	21,02	22,05
Cl	55,45	54,70	55,90

Ce composé résulte donc de l'union d'une molécule d'acide chlorhydrique avec une molécule d'acide cyanhydrique, ou de volumes égaux des deux corps. Son extrême hygrométricité, sa facile dissociation en ses composants, et l'action de l'humidité qui donne avec lui du chlorure ammonique, expliquent les légères divergences entre la théorie et l'expérience.

Le chlore doit y être dosé par la méthode de M. Carius, en employant le bichromate de potasse et l'acide azotique.

Le chlorhydrate d'acide cyanhydrique est un corps blanc, cristallin sans odeur, d'une saveur saline et acide, soluble dans l'eau, dans l'alcool anhydre et dans l'acide acétique monohydraté, mais s'altérant rapidement, surtout sous l'influence de la chaleur, dans chacun de ces dissolvants. Lorsqu'il a été préparé comme il a été dit ci-dessus, en évitant soigneusement l'accès de l'air humide, qui donne immédiatement de l'acide formique, sa solution dans l'eau est un instant neutre aux réactifs. Il est complétement insoluble dans l'éther.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond partiellement et se volatilise aussitôt sous forme d'aiguilles prismatiques, sans laisser de résidu si l'on modère l'échauffement, mais une portion se dissocie toujours en donnant des acides cyanhydrique et chlorhydrique; une action brusque de la chaleur le décompose en le charbonnant.

Soumis à l'action du vide, il se dédouble aussi en ses composants, et disparaît peu à peu au bout de quelques jours.

Si on le dissout dans l'eau, il se décompose presque aussitôt avec élévation de température, d'après l'équation :

$$\underset{\text{Chlorhydrate de formonitrile.}}{AzCH,HCl} + 2H^2O = \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + AzH^4Cl.$$

On peut toutefois s'assurer que l'action de l'eau chaude est complexe; tandis qu'une partie se décompose, une autre se dissout, comme n peut le voir, soit en distillant la portion la plus volatile de la liqueur qui donne à la fois les caractères des acides chlorhydrique et cyanhydrique, soit en précipitant par les sels d'argent; on trouve que le poids du chlorure d'argent correspondant à la théorie est fortement augmenté par celui du cyanure qui se produit en même temps. L'alcool absolu donne à 30° une réaction assez vive; le matras peut même éclater s'il est fermé. Il se forme du chlorure d'éthyle, de l'éther formique et le chlorure d'une nouvelle base à 2 atomes d'azote CH^5Az^2Cl, dont nous parlerons plus loin. Voici l'équation :

$$\underset{\text{Chlorhydrate d'acide cyanhydrique.}}{2[AzCH,HCl]} + \underset{\text{Alcool.}}{2C^2H^6O} = \underset{\text{Éther chlorhydrique.}}{C^2H^5Cl} + \underset{\text{Formiate d'éthyle.}}{CHO,C^2H^5O} + CH^5Az^2Cl.$$

Les acides minéraux monohydratés réagissent sur le chlorhydrate d'acide cyanhydrique en chassant l'acide chlorhydrique; l'acide sulfurique produit aussi un corps incolore visqueux, difficilement cristallisable, très-déliquescent, mais qu'on n'a pu obtenir assez exempt d'acide sulfurique en excès pour en tenter l'analyse.

L'acide acétique monohydraté dissout d'abord le chlorhydrate d'acide cyanhydrique; mais si on chauffe cette solution, il y a réaction; l'acide chlorhydrique se dégage, et il se forme sans doute d'abord l'acétate correspondant, mais celui-ci, soumis à une température de 150° pour chasser l'excès d'acide acétique, subit un changement isomérique et un dédoublement, et l'on obtient un liquide bouillant de 160 à 230° que l'on a fractionné dans le vide et que l'on a reconnu, par l'analyse, être un mélange de formiamide et d'acétamide.

On a en effet l'équation :

$$\underset{\text{Acétate.}}{3(AzCH,C^2H^4O^2)} = \underset{\text{Formiamide.}}{Az\left\{\begin{matrix}CHO\\H^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acétamide.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Diacétamide.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right.} + 2CO.$$

On a constaté le dégagement d'oxyde de carbone vers 200°. La facile altération du chlorhydrate d'acide cyanhydrique dans tous ses dissolvants n'a pas permis d'obtenir par double décomposition les autres sels de l'acide cyanhydrique. En solution alcoolique, le cyanure de potassium devrait donner avec lui le cyanhydrate d'acide cyanhydrique, ou un acide dicyanhydrique inconnu; mais cet essai, pas plus que celui tenté avec l'acétate de potasse, n'a encore rien donné de bien satisfaisant.

Le chlorhydrate d'acide cyanhydrique est un corps saturé. En effet, le chlore et le brome ne réagissent sur lui que par substitution, en dégageant de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique. Si l'on chauffe à 100°, dans un tube scellé, une moléculé de brome et une de chlorhydrate, il se dégage, à l'ouverture du tube, une grande quantité d'acide bromhydrique. Il se produit ainsi des corps bromés ou chlorés sans doute analogues aux bibromures et aux chlorobromures que M. Engler a obtenus avec le propionitrile.

La potasse aqueuse donne, avec le chlorhydrate d'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque et un mélange de formiate et de chlorure de potassium sans trace de cyanure.

Le chlorhydrate de formonitrile est violemment attaqué à froid par le gaz ammoniac sec; il se forme ainsi du chlorure et du cyanure d'ammonium. La masse brunit lorsqu'on fait agir un excès de gaz. On a essayé de faire le chloroplatinate d'acide cyanhydrique; une solution de son chlorhydrate dans l'alcool absolu donne, en effet, un précipité de petits octaèdres, mais leur analyse a démontré qu'ils étaient en grande partie formés par du chloroplatinate d'ammonium.

Chlorhydrate, bromhydrate, iodhydrate d'acétonitrile. — Ces composés s'obtiennent par l'action directe des gaz acides secs sur l'acétonitrile bien refroidi. La combinaison avec l'acide chlorhydrique exige un certain temps pour cristalliser. Ce sont des composés blancs, critallins, très-déliquescents, solubles dans l'alcool absolu et dans l'eau, qui leur font subir assez rapidement une décomposition analogue à celle des combinaisons correspondantes de l'acide cyanhydrique. Ils sont presque insolubles dans l'éther, fusibles à une température modérée et en partie volatilisables sans décomposition; toutefois une partie du brome et surtout de l'iode est mise en liberté, surtout par la chaleur appliquée brusquement.

L'analogie de ces composés avec ceux qui précèdent et ceux dont nous allons parler ne m'a pas engagé jusqu'ici à en faire une étude plus approfondie (1).

(1) M. Louis Henry, dans une note insérée dans le *Bulletin de la Soc. chim.* (nouv. sér., t. VII, janvier 1867, p. 85), a annoncé, deux mois après ma Note publiée aux *Comptes rendus* (26 nov. 1866) et qu'il ne connaissait sans doute pas, qu'il avait obtenu les combinaisons de l'acétonitrile avec les hydracides, combinaisons dont j'ai parlé dans la Note précitée. Un fait nouveau résulte cependant, à propos de l'acétonitrile, des recherches de M. L. Henry, c'est que ce corps se combine au chlorure de silicium. Quant à l'union du benzonitrile aux hydracides, qu'il annonce, Gerhardt, dans ses derniers travaux, avait, en traitant la benzamide par le perchlorure de phosphore, obtenu le chlorhydrate de benzonitrile $Az(\text{Ɇ}^7H^5)'''HCl$, dont il méconnut, toutefois, la vraie constitution (voir son quatrième volume de *Chimie organique*).

Chlorhydrate de propionitrile. — Le gaz acide chlorhydrique se dissout en grande quantité dans le propionitrile bien refroidi, mais sans contracter de combinaison, comme on peut s'en assurer en distillant ce mélange. La combinaison n'est pas plus hâtée si l'on vient à chauffer à 100°, en tube scellé, la solution des deux corps ; mais si on les abandonne dans un matras fermé, la liqueur prend une teinte ambrée, puis rougeâtre, s'épaissit considérablement, et, après quelque temps, il se forme de gros cristaux, lesquels envahissent peu à peu tout le liquide qui, au bout de deux mois environ, est pris en une masse cristalline. J'ai obtenu ainsi des géodes de cristaux ayant plus d'un centimètre d'arête.

En dissolvant cette matière dans l'eau chaude, qui ne les décompose qu'à la longue, et la faisant cristalliser de nouveau, on obtient de beaux prismes incolores qui m'ont paru appartenir au système orthorhombique. Voici le résultat de leur analyse :

	Expérience.	Théorie $\mathrm{C^3H^5Az,HCl}$.
C	38,74	39,34
H	6,95	6,55
Az	15,83	15,30
Cl	38,65	38,77

Les faibles différences de l'analyse tiennent à ce que l'eau produit toujours une petite quantité de chlorure ammonique.

Comme dans le cas de l'acide cyanhydrique, la combinaison analysée correspond à volumes égaux des deux composants.

Ces cristaux sont très-peu solubles dans l'éther, mais très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, et solubles dans le chloroforme. Sous l'influence du temps, la solution aqueuse s'altère peu à peu suivant l'équation :

$$\underset{\text{Chlorhydrate de propionitrile.}}{\mathrm{C^3H^5Az,HCl}} + \mathrm{2H^2O} = \mathrm{AzH^4Cl} + \underset{\text{Acide propionique.}}{\mathrm{C^3H^6O^2}}.$$

Soumis à la chaleur, ces cristaux fondent à 121° en un liquide incolore et visqueux ; ils se ramollissent déjà à 95°. L'action prolongée de cette température les transforme en un liquide ambré d'une odeur suave ; en même temps, la quantité d'azote augmente dans le résidu. Si on les chauffe fortement, ils se décomposent et brûlent à l'air en laissant peu de charbon.

Cette substance est très-peu hygrométrique.

La potasse réagit sur le chlorhydrate de propionitrile en donnant du propionate et de l'ammoniaque.

Le gaz ammoniac sec agit aisément sur le corps pulvérisé. Il est

absorbé en grande quantité, mais, peu à peu, il se sépare un liquide qui, distillé et analysé, a été reconnu être du propionitrile régénéré; en même temps il se forme du chlorure ammonique. Voici la réaction :

$$€^3H^5Az,HCl + AzH^3 = AzH^4Cl + €^3H^5Az;$$

elle démontre bien que le propionitrile joue dans ces sels le rôle de l'ammoniaque qui peut l'y remplacer intégralement. C'est ainsi que la potasse ou l'ammoniaque elle-même agissent sur les sels de fer, par exemple. Je me suis assuré que le gaz ammoniac ne se combinait, ni à chaud, ni à froid, avec le proprionitrile. Le chlore et le brome produisent avec le chlorhydrate de propionitrile des composés de substitution, très-probablement identiques avec ceux que M. Engler obtient en ajoutant directement le chlore ou le brome au propionitrile.

On a tenté de faire le chloroplatinate d'éther éthylcyanhydrique en ajoutant du chlorure platinique au chlorhydrate précédent dissout soit dans l'eau, soit dans l'alcool. On a obtenu ainsi, dans le premier cas, par l'évaporation au-dessous de 100°, dans le second cas, directement par précipitation, de jolis octaèdres jaunes que l'on a lavés à l'alcool éthéré et analysés; mais on y a reconnu toujours des quantités variables de chloroplatinate ammonique, et quoique je ne puisse mettre en doute l'existence du chloroplatinate de propionitrile, les résultats que j'ai obtenus sont trop variables pour que je puisse les citer.

Bromhydrate et iodhydrate de propionitrile. — Les acides bromhydrique et iodhydrique secs se combinent directement, avec une grande émission de chaleur, au propionitrile pur. On doit refroidir celui-ci pour empêcher les décompositions. On obtient alors des cristaux blancs, très-hygrométriques, brunissant rapidement à l'air. Je n'oserais dire qu'il ne se produit que les deux composés $€^3H^5Az,HBr$ et $€^3H^5Az,HI$. En effet, une partie du bromhydrate ou de l'iodhydrate, soumis à la chaleur ou à l'action du vide, se volatilise aisément; une autre partie reste fixe. D'un autre côté, les quantités d'acides absorbés ont été toujours supérieures à celles qu'indique la théorie. Je me propose de revenir plus tard sur ces combinaisons.

Action de divers composés acides sur les nitriles précédents. — M. Henke a découvert que le propionitrile se combine directement à certains composés, tels que le protochlorure de phosphore, le chlorure d'étain, le chlorure de titane, etc.

J'ai en vain essayé de combiner le protochlorure de phosphore à l'acide cyanhydrique; ni l'action du temps, ni l'action de la chaleur à 100, 150 et 200° ne permettent d'obtenir cette combinaison. Dans le

but d'étudier la constitution des resies C^2H^3 et C^3H^5 qui entrent dans l'acétonitrile et le propionitrile, j'ai essayé de combiner le chlorure de bore avec ces corps, espérant obtenir ainsi des composés tels que

$$C^3H^5Az,\ BoCl^3,$$

et les dédoubler par l'action d'une chaleur ménagée en BoAz (azoture de bore) et $C^3H^5Cl^3$, identique ou isomérique avec la trichlorhydrine, le chlorure de propylène chloré ou le trichlorure d'allyle. Une réaction analogue se passe, en effet, lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur les combinaisons de l'ammoniaque avec les chlorures de phosphore. J'ai réussi à combiner le chlorure de bore $BoCl^3$ au propionitrile. L'union de ces deux corps est très-vive; il se produit ainsi des cristaux blancs qui, d'après une expérience synthétique, correspondent à la formule :

$$C^3H^5Az,BoCl^3.$$

Cette substance cristallise en prismes droits à base rhombique. Soumise à l'action de la chaleur, elle fond sans s'altérer sensiblement et peut se volatiliser; une faible portion seulement se décompose. Si l'on pousse vivement la chaleur, il se dégage des vapeurs d'une odeur cyanogénée et de l'acide chlorhydiique. On n'a pas encore essayé de réaliser en grand l'expérience ci-dessus.

Traitée par l'eau, cette substance se décompose instantanément, suivant l'équation :

$$C^3H^5Az,BoCl^3 + 3H^2O = 3HCl + BoH^3O^3 + C^3H^5Az.$$

Une semblable combinaison s'obtient avec le bromure de bore.

Action des chlorure et bromure d'acétyle sur l'acétonitrile et le propionitrile. — La réaction de ces corps ne se fait pas à froid. Si l'on chauffe leur mélange à une température assez élevée, 80° environ, une grande partie des deux substances distille sans altération ; on obtient un résidu qui finit par cristalliser, mais qui a paru présenter si peu d'intérêt qu'on n'en a pas poussé plus loin l'étude.

Il faut éviter de se servir de chlorure et de bromure d'acétyle saturés d'acides chlorhydrique ou bromhydrique, tels qu'on les obtient d'ordinaire, si l'on ne veut obtenir simplement du chlorhydrate ou du bromhydrate d'éther cyanhydrique. On prive les chlorure ou bromure d'acétyle de ces gaz acides par un courant d'hydrogène bien sec.

Action de l'hydrogène sulfuré sur le propionitrile. — Un courant d'hydrogène sulfuré ne paraît pas réagir d'abord sur ce corps, mais l'exemple du long temps nécessaire à la production du chlorhydrate de propionitrile m'a fait espérer que je pourrais obtenir le sulfhydrate

par le même moyen. J'ai réussi en effet : pour cela, je place dans un matras, contenant le propionitrile, un tube contenant du polysulfure d'hydrogène et suspendu, dans l'intérieur du matras scellé, par un fil de platine; c'est une source continue d'hydrogène sulfuré sec. On voit alors se produire peu à peu de très-petits cristaux, très-réfringents, incolores. Ces cristaux, dont je n'ai pas encore obtenu une quantité suffisante pour en faire l'analyse, correspondent très-probablement à un sulfhydrate C^3H^5Az,H^2S, analogue au chlorhydrate décrit plus haut :

$$C^3H^5Az,HCl.$$

Nouvelle base dérivée du chlorhydrate d'acide cyanhydrique. — J'ai dit plus haut que lorsqu'on traite le chlorhydrate d'acide cyanhydrique par l'alcool absolu, la réaction se passe suivant l'équation :

$$2(AzCH,HCl) + 2C^2H^6O = C^2H^5Cl + CHO,C^2H^5O + CH^5Az^2Cl.$$

Le composé CH^5Az^2Cl est le chlorhydrate d'une base identique ou isomérique avec le cyanure d'ammonium.

Pour l'obtenir, on traite le chlorhydrate d'acide cyanhydrique par un excès d'alcool absolu parfaitement refroidi, si on ne veut s'exposer à une trop vive réaction. Le mélange s'échauffe peu à peu. On le porte à 100° pour terminer la réaction; on filtre l'alcool, on sépare par distillation le chlorure d'éthyle, le formiate d'éthyle et l'excès d'alcool; on reprend le résidu sec par l'alcool absolu, qui laisse pour résidu un peu de chlorure ammonique que l'humidité du chlorhydrate ou de l'alcool produit toujours; on évapore la solution alcoolique au-dessous de 100° d'abord, puis dans le vide où elle donne bientôt de petits cristaux incolores, transparents, excessivement hygrométriques, que l'on a analysés. Voici les résultats :

	Expérience I.	Expérience II.	Théorie CH^5Az^2Cl.
C	15,12	14,76	14,91
H	6,63	6,51	6,21
Az	34,22	34,32	34,77
Cl	44,27	»	44,09

La formule CH^5Az^2Cl est donc vérifiée, et la réaction se passe suivant l'équation ci-dessus.

Le corps dont il s'agit est incolore, cristallisé, très-soluble dans l'eau, excessivement hygrométrique, soluble dans l'alcool absolu. Il fond vers 81°, mais s'altère par des fusions répétées. Abandonné longtemps à la température de 100°, il se dédouble peu à peu et finit par laisser un résidu de sel ammoniac. Soumis brusquement à une tem-

pérature de 200°, il se carbonise, dégage, entre autres produits, de la méthylamine, et laisse un résidu de chlorure ammonique.

La dissolution de ce sel dans l'eau est d'abord neutre, mais elle s'acidifie peu à peu à l'air.

On a essayé de séparer la base libre par la potasse caustique, mais celle-ci détruit, même à froid, l'édifice moléculaire ; il se dégage de l'ammoniaque, et le résidu, saturé par un acide et repris par l'alcool, donne du formiate de potasse. L'action de la potasse est donc exprimée par l'équation :

$$\text{ЄH}^5\text{Az}^2\text{Cl} + \text{KHΘ} = 2\text{AzH}^3 + \text{ЄHΘ,ΘK}.$$

On obtiendrait sans doute, par l'action de l'oxyde d'argent sur ce chlorure, l'hydrate de cette base.

On peut obtenir les sels de cette base par double décomposition avec les sels d'argent solubles; il se précipite du chlorure d'argent et on obtient les sels correspondants, en général très-déliquescents et difficilement cristallisables.

On a fait le chloroplatinate de cette nouvelle base. On a, pour cela, ajouté à sa solution aqueuse, du bichlorure neutre de platine en léger excès. Il ne se forme, dans des liqueurs assez concentrées, même par l'agitation, qu'un précipité très-minime dû à une trace de chlorure ammonique; on le sépare et on obtient, en évaporant alors la liqueur dans l'étuve à eau, une belle cristallisation de cubooctaèdres et de tétraèdres de couleur orangée : c'est le chloroplatinate, soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'alcool éthéré. On l'a lavé avec cette dernière liqueur et analysé; on a obtenu ainsi les résultats suivants :

	Expérience.	Calcul $(\text{ЄH}^5\text{Az}^2\text{Cl})^2\text{PtCl}^4$.
Pt	39,77	39,40
Az	10,80	11,02

Ce corps contenait une trace de chlorure ammonique qui se forme toujours pendant l'évaporation de la liqueur.

J'ai dit que le chlorure $\text{ЄH}^5\text{Az}^2\text{Cl}$ est identique ou isomérique avec le corps qui résulterait de l'union de l'acide chlorhydrique avec le cyanure d'ammonium; celui-ci doit être représenté, soit par $\text{Az}(\text{Є,AzH}^4)$ correspondant à l'acide cyanhydrique $\text{Az}(\text{ЄH})$, soit par $\text{Az}\left\{\begin{matrix}(\text{ЄH})''' \\ (\text{AzH}^3)''\end{matrix}\right.$, ce qui est plus probable; dans les deux cas, la *pentatomicité* de l'azote permettrait d'obtenir, soit le chlorhydrate :

$$\text{Az}\left\{\begin{matrix}\text{Є,AzH}^4 \\ \text{H} \\ \text{Cl}\end{matrix}\right., \text{ soit le chlorure Az}\left\{\begin{matrix}\text{ЄH} \\ \text{AzH}^4. \\ \text{Cl}\end{matrix}\right.$$

La facile production, à une température inférieure à 100°, du chlorure ammonique aux dépens du corps dont il s'agit, et son dédoublement par la potasse en ammoniaque et acide formique, me fait choisir, pour représenter sa constitution, la seconde de ces deux formules; c'est le chlorhydrate d'acide cyanhydrique primitif où l'ammonium est venu remplacer H :

$$Az\begin{cases} CH \\ H \\ Cl \end{cases} \qquad\qquad Az\begin{cases} CH \\ AzH^4, \\ Cl \end{cases}$$

Chlorhydrate d'acide cyanhydrique. — Chlorure qui en dérive.

tandis que l'on a au-dessous de 100° :

$$Az\begin{cases} CH \\ H \\ Cl \end{cases} = Az\{CH + HCl;$$

on a de même :

$$Az\begin{cases} CH \\ AzH^4 \end{cases} = AzCH + AzH^4Cl.$$

Comme le chlorhydrate d'acide cyanhydrique, il dérive d'une seule molécule d'ammoniaque. En effet, dans les nombreuses polyamines à radicaux diatomiques, décrites par M. W. Hofmann, les atomes d'azote, vraiment unis par le radical polyatomique, loin de tendre à se désunir par la chaleur pour donner des amines contenant un nombre moindre d'atomes d'azote, tendent au contraire à accumuler l'azotet dans leur molécule. Mais il existe des amines particulières, contenan ou ne contenant pas de radicaux polyatomiques à 2 atomes d'azote, qui dérivent d'une seule molécule d'ammoniaque et se reconnaissent à ce caractère que la chaleur et les actions chimiques faibles tendent à les dédoubler en une ou plusieurs amines plus simples ; telles sont l'urée $Az\begin{cases} CO'' \\ AzH^4 \end{cases}$ et les diamines à radicaux monoatomiques découverts par Gerhardt (diazoture de sulfophényle, de cumyle, d'argent et d'hydrogène, diazoture de sulfophényle, de benzoyle, d'argent et d'hydrogène), que les acides et la chaleur dédoublent en ammoniaque et monamine. Enfin ces composés jouissent de la propriété de ne se combiner qu'à une seule molécule d'acide chlorhydrique, bromhydrique; ce sont des caractères communs avec le chlorure que l'on vient de décrire.

Le chlorure CH^5Az^2Cl est le premier terme d'une série homologue dont le second terme, découvert depuis longtemps par M. Strecker (1),

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIII, p. 328.

est resté longtemps sans intérêt sous le nom de chlorhydrate d'acédiamine. M. Strecker l'obtint en soumettant, en vase clos, à une température de 200° environ, le chlorhydrate d'acétamide qu'il venait de découvrir. La réaction se passe d'après l'équation :

$$\underset{\text{Acétamide.}}{2\text{Є}^2\text{H}^5\text{AzΘ}} + \text{HCl} = \underset{\text{Chlorhydrate d'acédiamine.}}{\text{Є}^2\text{H}^7\text{Az}^2\text{Cl}} + \underset{\text{Acide acétique.}}{\text{Є}^2\text{H}^4\text{Θ}^2}.$$

C'est l'homologue supérieur du corps dont je viens de parler, où le reste (ЄH)''' est remplacé par le vinyle ($\text{Є}^2\text{H}^3$); on a :

$$\text{Az}\begin{cases}\text{ЄH}'''\\ \text{AzH}^4\\ \text{Cl}\end{cases} \text{correspondant à Az}\begin{cases}\text{Є}^2\text{H}^3\\ \text{AzH}^4.\\ \text{Cl}\end{cases}$$

Toutes les propriétés du corps décrit par M. Strecker se retrouvent dans le chlorure dérivé du chlorhydrate d'acide cyanhydrique. Il est probable que l'on obtiendra la série tout entière de ces chlorures, soit par l'action de l'alcool absolu, aidé de la chaleur, sur les chlorhydrates ou bromhydrates des autres nitriles, soit par la distillation sèche des chlorhydrates des amides grasses.

Ces recherches ont été faites au laboratoire de M. Wurtz.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Nouveau procédé de fabrication de l'acide sulfurique, par MM. TARDANI et DE SUSINI (1).

Le procédé breveté par MM. Tardani et de Susini, diffère essentiellement du procédé ordinaire ; il supprime, en effet, les chambres de plomb. Les avantages de cette nouvelle méthode, signalés par les inventeurs, sont nombreux ; d'après eux, on évite toute perte de soufre et de vapeurs nitreuses; l'acide sulfurique obtenu est très-pur, alors même qu'il est fabriqué avec des pyrites arsénifères ; les frais d'installation et le capital engagés sont minimes, comparativement à ceux que nécessitent les procédés ordinaires; enfin l'emplacement exigé est quarante fois moindre que celui qu'exige le procédé anglais.

Les différents appareils qui constituent cette nouvelle fabrication

(1) Brevets n°s 77173 et 77174.

sont les suivants : un four pour la préparation de l'acide sulfureux, un appareil à laver cet acide, un dénitrificateur, un réacteur, un régénérateur pour l'acide nitrique.

Le four pour la préparation de l'acide sulfureux se compose essentiellement d'un massif dans lequel sont superposées quatre bassines destinées à recevoir le soufre ; ces bassines, distantes de 30 centimètres environ, communiquent ensemble de façon à ce que le soufre puisse s'écouler de la supérieure dans la seconde, de celle-ci dans la troisième, etc. A la partie supérieure du four, un réservoir plus grand reçoit une forte charge de soufre ; il est muni à sa partie inférieure d'un orifice par où le soufre fondu peut s'écouler dans la première bassine ; cette ouverture est réglée à volonté de façon à alimenter régulièrement ces différents réservoirs. Enfin, en face de chacun d'eux, se trouve un carneau par où on enflamme le soufre.

Entre ces quatre bassines chargées de soufre circule un tuyau dont les quatre branches horizontales sont reliées entre elles, en dehors du fourneau, par des coudes convenablement disposés. Ce tuyau, ouvert à sa partie inférieure au-dessus du dernier plateau, est, à sa partie supérieure, mis en communication avec une pompe foulante ou tout autre appareil capable de produire de l'air comprimé.

Le but de cette disposition est, en effet, de diriger dans le four à acide sulfureux un courant d'air forcé ; les inventeurs insistent beaucoup sur cette innovation qui leur permet de brûler dans un petit espace, de très-fortes quantités de soufre. L'obstacle qui s'oppose, suivant eux, dans les fours ordinaires, à une combustion plus active, est la densité de l'acide sulfureux qui stationne au-dessus du soufre, circule très-lentement et s'oppose ainsi à une production très-rapide de gaz.

Dans ce nouveau système, le gaz est entraîné par le courant d'air forcé et il en résulte qu'on peut, avec de faibles dimensions, produire beaucoup de gaz.

La hauteur du soufre dans chaque bassine peut être, sans inconvénients, de $0^m,08$. Les dimensions du fourneau, pour une production de 3000 kilogr. d'acide sulfurique par 24 heures, sont : 2 mètres de longueur, 1 mètre de largeur et $1^m,30$ de hauteur.

Par chaque kilogramme de soufre on insuffle environ 5 mètres cubes d'air.

Lorsque, au lieu de soufre, on veut employer des pyrites, il faut avoir deux fours, dont l'un chauffe pendant que l'autre est en charge ; on se dispense naturellement, dans le cas des pyrites, du réservoir supérieur.

Au sortir du four, l'acide sulfureux entraîné par l'air comprimé passe dans le second appareil, *le laveur*. C'est un vase en fer, à fermeture hydraulique, muni à sa partie inférieure d'une trappe et d'un robinet, pour l'écoulement et le renouvellement de l'eau. Les gaz arrivent par la partie supérieure du laveur et viennent barboter dans l'eau que renferme cet appareil; ils se débarrassent ainsi de toutes les impuretés qu'ils entraînent avec eux : soufre, acide arsénieux, etc., et dont la présence, par ce moyen, sera évitée dans l'acide sulfurique. Lorsqu'on juge qu'une quantité un peu forte de ces produits s'est accumulée dans le laveur, on ouvre le robinet et la trappe, et on les recueille. Ce lavage, que permet l'emploi du courant d'air forcé, évite donc toute perte de soufre et purifie l'acide sulfureux. La capacité du laveur est de 1$^{m.c.}$,20.

Du laveur, les gaz sont dirigés dans le *dénitrificateur*; le conduit qui les y mène doit être convenablement refroidi pour que l'eau entraînée ou vaporisée puisse se condenser; il doit être incliné vers le laveur, afin que cette eau condensée puisse y retourner. Mais, comme les gaz doivent avoir une température assez élevée pour qu'ils puissent remplir leur rôle dans le dénitrificateur, il faut, avant leur entrée dans cet appareil, les faire passer au travers d'un foyer quelconque.

Le dénitrificateur a pour but de purger l'acide sulfurique produit, des dernières traces de vapeurs nitreuses qu'il pourrait entraîner avec lui; c'est une caisse en bois doublée de plomb, d'une capacité de 1$^{m.c.}$,20, dans l'intérieur de laquelle est disposée une série de tablettes en verre ou en grès, inclinées les unes vers les autres, de façon à ce que le liquide parcoure en zig-zag toute la capacité de l'appareil; l'acide, provenant du *réacteur*, arrive à la partie supérieure du dénitrificateur par un tube plongeant dans une éprouvette, de façon à ce que la fermeture soit absolue en cet endroit; il s'écoule sur le plateau supérieur, puis de là sur le second, et ainsi de suite jusqu'à la partie la plus inférieure de l'appareil; un tube plongeant l'amène de là dans une éprouvette où son degré peut être constaté. Il est recueilli à ce moment, et dirigé vers la chaudière de concentration. Quant à l'acide sulfureux, il arrive à la partie inférieure du dénitrificateur et, suivant une marche opposée à celle de l'acide sulfurique, il le traverse en couches minces, et le purge ainsi des vapeurs nitreuses qu'il pourrait renfermer. Il se rend de là dans le *réacteur*, mais, avant d'y pénétrer, il est mêlé avec une nouvelle proportion d'air amené par la pompe et qui doit être la moitié environ de celle qui a été insufflée pour la préparation de l'acide sulfureux.

Le réacteur est une caisse en bois d'une capacité de 3m.c.,50 ; elle est doublée en plomb, mais on peut, pour plus d'économie, ne doubler de plomb que la partie inférieure, revêtir la partie médiane d'une chemise de grès ou de verre fort, et enduire la partie supérieure d'une forte couche d'huile de lin.

La partie inférieure du réacteur est vide ; on y verse une couche de 30 centimètres d'acide sulfurique à 58° Bé, puis par-dessus on verse une autre couche de 10 centimètres d'acide nitrique à 25°. Au-dessus de ces acides, dans la partie médiane, on dispose une série de tablettes de verre ou de porcelaine, percées et disposées de façon à opposer le plus de résistance possible au passage des gaz ; enfin la partie supérieure se trouve remplie de fragments de coke menu, pour retenir et condenser les liquides entraînés. Les gaz sortant du dénitrificateur sont dirigés dans la partie médiane du réacteur, sur la couche d'acide nitrique dans laquelle ils barbotent et où la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique a lieu ; en vertu de sa densité plus forte, l'acide sulfurique formé est entraîné au fond du réacteur, d'où un siphon convenablement réglé le conduit dans le dénitrificateur.

Nous n'insistons pas sur les différents phénomènes chimiques qui se passent dans le réacteur et qui sont analogues à ceux qui se passent dans les chambres de plomb.

Les réactions se succèdent dans les diverses parties du réacteur, à la partie supérieure duquel sort un mélange renfermant de l'air et des composés oxydés de l'azote qu'il s'agit maintenant de transformer en acide nitrique. Cette transformation a lieu dans une série de *tambours régénérateurs*, de 1m.c. de capacité, remplis de coke et dans lesquels on dirige soit de l'eau, soit de l'acide nitrique faible, provenant des derniers de ces tambours. Au contact de l'air et de l'eau, le bioxyde d'azote et les vapeurs nitreuses se transforment en acide nitrique, qu'on obtient facilement au degré voulu, 15°B., pour qu'il puisse être immédiatement dirigé dans le réacteur.

On dispose 10 ou 12 tambours, l'un à la suite de l'autre ; les derniers ne fournissent qu'un acide très-faible, qui sert, comme nous l'avons dit, pour les tambours les plus rapprochés du réacteur.

Les gaz qui sortent des derniers tambours ne renferment plus de composés oxygénés de l'azote et peuvent donc être rejetés impunément dans l'atmosphère.

Fabrication du carbonate de sodium, par M. Ch. KESSLER, à Francfort-sur-le-Mein (1).

Le sel gemme est intimement mélangé avec du sesquioxyde de chrome seul ou additionné d'oxyde de manganèse, ou avec du chromate de fer ou de plomb; ce mélange est chauffé au rouge environ, et à ce moment il est soumis à l'action d'un courant de vapeur d'eau. Il se produit ainsi de l'acide chlorhydrique et du chromate de sodium. Lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on retire la masse du feu, et on la mélange avec du charbon, puis on chauffe de nouveau au rouge sombre. Le chromate de sodium se transforme alors en carbonate de sodium et en sesquioxyde de chrome qui peut ainsi servir indéfiniment. Il suffit de soumettre le produit de cette seconde calcination à un lessivage méthodique pour séparer les deux substances.

Procédé de dorure et d'argenture au moyen de l'amalgame de sodium, par M. L. CAILLETET (2).

Le moyen le plus simple d'opérer consiste à plonger les métaux dans l'amalgame de sodium recouvert d'un peu d'eau. Le mercure se dépose en couche uniforme et brillante, quoique le métal n'ait pas été préalablement décapé.

Ce procédé est très-commode pour amalgamer les cylindres des éléments zinc des piles de Bunsen; l'opération se réduit à un simple trempage.

Lorsqu'il s'agit de dorer les métaux ainsi recouverts de mercure, il suffit de faire adhérer à leur surface de l'amalgame d'or et de chasser le mercure par la chaleur; ces dépôts réussissent même sur des lames de fer et de platine.

La dépense en sodium est très-minime, puisqu'il suffit de dissoudre moins de 1/200 en poids de sodium dans le mercure pour obtenir un composé très-actif.

On peut par ce moyen recouvrir de mercure, avec une grande facilité, les métaux employés dans les arts, dorer ou argenter le cuivre, le bronze, et même le fer et le platine. Les ouvriers n'auront donc plus à employer l'azotate de mercure.

(1) Brevet n° 75305.

(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 857 (1867).

Sur une nouvelle application du bronze d'aluminium,
par M. HULOT (1).

La facilité avec laquelle on se procure aujourd'hui le bronze d'aluminium a permis à l'auteur de remplacer l'acier par le bronze d'aluminium à 10 p. $^0/_0$, dans le perforage des papiers des timbres-poste enduits de gomme arabique desséchée.

Ce perforage se fait à l'aide de machines-découpoirs dont la partie supérieure, qui se meut verticalement, est armée de 300 aiguilles en acier trempé.

A chaque coup elles pénètrent par des trous, qui y correspondent exactement, dans la pièce inférieure qui est fixe, et les découpoirs perforent cinq feuilles à la fois.

C'est pour cette pièce inférieure que M. Hulot, directeur de la fabrication, a substitué le bronze d'aluminium à l'acier. Chaque machine frappe 120,000 coups environ, ce qui correspond à 180,000,000 trous perforés.

Une pièce en bronze d'aluminium, mise sous les yeux de l'Académie, avait fonctionné pendant plusieurs mois sans être hors de service. Une pièce semblable en bronze ordinaire est usée en une journée de travail; en quelques heures les trous s'élargissent, et le papier, au lieu d'être percé, se trouve gaufré seulement.

Sur la présence et la formation du sucre cristallisable dans les tubercules de l'helianthus tuberosus,
par M. DUBRUNFAUT (2).

Le suc des topinambours récoltés en septembre a un pouvoir rotatoire énergique à gauche, et il subit une fermentation alcoolique incomplète sous l'influence de la levûre de bière. Abandonné à lui-même, il se prend en masse caillebottée; le précipité est de l'inuline bien caractérisée. Le suc séparé de ce précipité et traité par l'alcool donne un nouveau précipité d'inuline. Le liquide, ainsi séparé de l'inuline pulvérulente et observé optiquement, est inactif, neutre; il subit la fermentation alcoolique sans acquérir le pouvoir rotatoire.

Les mêmes tubercules, récoltés en avril, donnent un suc qui possède un pouvoir rotatoire à droite. Ce suc ne fournit plus de précipité d'inuline; soumis à la fermentation, il la subit d'une manière profonde, et fournit une quantité d'alcool qui, d'après des expériences faites en 1824 par M. Payen, peut atteindre jusqu'à 8 ou 9 p. $^0/_0$.

(1) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 1097 (1867).
(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 764 (1867).

Le même suc, concentré et traité par l'alcool à 92 centièmes, fournit une solution et un précipité gommeux soluble dans l'eau.

Ce dernier produit n'a pas d'action sur la lumière polarisée et il fermente sans perdre son inactivité optique.

Le solutum alcoolique, séparé de l'alcool, possède un pouvoir rotatoire énergique à droite. Il subit l'inversion comme le sucre de cannes sous l'influence des acides et de la levûre, et le produit sucré interverti a un pouvoir rotatoire variable avec la température. Cependant cette solution, amenée à l'état sirupeux, n'a pu donner de cristaux. Ce sirop donne avec la baryte un précipité de sucrate insoluble; celui-ci, traité par l'acide carbonique, fournit une solution qui, concentrée, donne une cristallisation de sucre pur.

Le traitement par la baryte appliqué au suc normal des tubercules récoltés en avril ne peut produire de sucrate. Le même traitement, appliqué au solutum alcoolique des tubercules récoltés en septembre, ne donne ni sucre ni sucrate.

Les tubercules récoltés entre les mois de septembre et d'avril participent des propriétés différentes que nous venons d'énumérer, suivant l'époque de la récolte.

Nouvelle couleur verte, par M. WIEDERHÖLD (1).

L'auteur prépare ce vert en mélangeant un savon neutre d'huile de lin avec une solution de cuivre, ou en laissant l'acide de l'huile de lin se combiner directement à l'oxyde de cuivre.

Il obtient ainsi une pâte d'un beau vert, pouvant servir directement à l'impression des tissus; on peut l'étendre d'essence de térébenthine ou de benzine pour l'amener à la consistance demandée.

Ce vert est, à ce qu'il paraît, d'une très-belle nuance et d'une fabrication économique.

Extraction de l'indigo des déchets de laine, de coton, etc. par MM. BERNARD, SCHEURER et TEMPÉ (2).

Les inventeurs indiquent le procédé suivant pour extraire l'indigo des chiffons de laine ou de coton teints avec cette matière colorante. Les matériaux à traiter sont entassés dans une chaudière à double fond, ensuite imprégnés d'une dissolution de soude caustique à 1° Bé, puis soumis pendant 5 heures à l'action d'un courant de vapeur à 3 atmosphères. L'indigo est réduit et entre en dissolution; il ne reste plus

(1) Brevet n° 77213.

(2) Brevet n° 76733.

qu'à recueillir cette solution et à la précipiter pour obtenir un indigo aussi pur que les meilleures sortes du commerce. Les auteurs évaluent à quelques milliers de kilogrammes la quantité d'indigo qu'ils pourront ainsi restituer à l'industrie.

L'idée d'extraire l'indigo des chiffons colorés n'est pas nouvelle; elle est appliquée depuis fort longtemps (1); mais peut-être le procédé que nous venons de relater donnera-t-il des résultats plus avantageux que les autres; il serait facile, en effet, aux fabricants de papier, de réaliser cette préparation. On sait que la première opération de la fabrication de la pâte à papier consiste précisément en un traitement analogue à celui qui a été breveté par MM. Bernard, Scheurer et Tempé; il suffirait donc, après le *bouillissage*, de recueillir les eaux alcalines et de les précipiter pour recouvrer ainsi une notable quantité d'indigo. Cette fabrication nécessiterait un triage soigneux des chiffons, mais comme les fabricants de papier sont toujours obligés de séparer les diverses sortes de chiffons, ils pourraient s'appliquer à faire entrer ce nouvel élément dans le triage.

Teinture en rouge d'Andrinople, par M. BERNARD (2).

On sait que la teinture en *rouge turc* ou *rouge d'Andrinople* exige généralement quelques semaines; les fils ou tissus sont préparés au moyen de bains gras (*bains blancs*), puis exposés à une température assez élevée pour que le corps gras s'oxyde et subisse une transformation spéciale, peu connue encore au point de vue scientifique, mais qui le rend propre à attirer la matière colorante de la garance, tout en lui donnant plus d'éclat et de fixité. Ces passages en bains gras et aux chambres d'oxydation doivent être répétés à plusieurs reprises, de telle sorte que cette préparation est longue et dispendieuse.

L'auteur indique comme avantageux le procédé suivant, dans lequel l'huile s'oxyde non sur le tissu, mais avant qu'elle n'y soit déposée.

On a déjà, à plusieurs reprises, préconisé l'emploi d'huiles oxydées soit par l'acide nitrique, soit par d'autres agents (3).

15 kilogr. d'huile de lin sont, au moyen d'un serpentin de vapeur, portés à la température de 95°; on y ajoute $2^{kil},100$ de chlorate de potassium, puis on projette dans ce mélange par petites portions $1^{kil},800$ d'acide oxalique; l'addition de cette substance doit durer 3 heures;

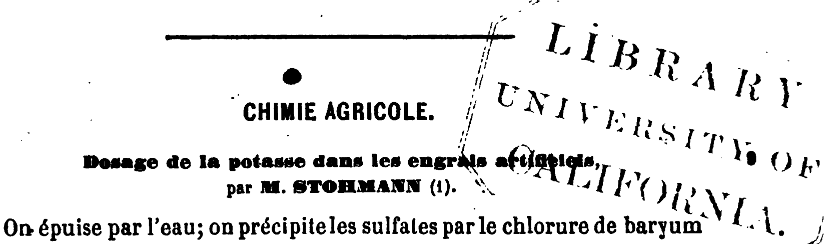
(1) Voy. entre autres notices, *Répert. de chim. appliq.*, 1861, p. 221.

(2) Brevet n° 75636.

(3) *Voy.* Persoz : *Traité de l'impression.*

elle doit être faite avec précaution, parce qu'elle provoque une vive réaction. Lorsque la totalité de l'acide a été ajoutée, on fait bouillir encore pendant 2 heures, puis on laisse refroidir et on conserve l'huile ainsi oxydée, pour l'employer au fur et à mesure des besoins. On l'applique soit directement, soit en émulsion.

M. Bernard recommande, pour la teinture en rouge turc, l'emploi d'une garance préparée comme il suit : on prend de préférence des garances ayant déjà servi à une teinture, on les comprime pour en extraire la majeure partie de l'eau qu'elles renferment, puis on y ajoute de la chaux en pierre, dans la proportion de 1kil,500 pour 250 kilogr. de garance pressée et renfermant environ $^1/_3$ de son poids d'eau ; on délaye le tout de façon à en faire une bouillie claire et on fait bouillir pendant 3 heures. A ce moment on ajoute 15 kilogr. d'acide chlorhydrique et on fait encore bouillir pendant 3 heures. On filtre, on lave à l'eau, et la garance ainsi préparée est broyée avec 800 gr. de craie ; elle est alors prête à être employée en teinture.



CHIMIE AGRICOLE.

Dosage de la potasse dans les engrais artificiels, par M. STOHMANN (1).

On épuise par l'eau ; on précipite les sulfates par le chlorure de baryum à l'ébullition, on filtre et l'on étend la liqueur filtrée de manière à en faire 1000c.c. ; on ajoute à la dixième partie de cette liqueur du bichlorure de platine, on évapore à sec et on fait digérer le résidu avec de l'alcool à 80 centièmes qui dissout les chloroplatinates de sodium, de calcium, de baryum et de magnésium, et qui ne laisse que le chloroplatinate de potassium, qu'on recueille sur un filtre taré et que l'on sèche à 100°. Cette méthode a été appliquée par l'auteur à l'analyse des engrais salins, riches en potasse, fournis par les mines de Stassfurt.

Sur la détermination de la matière organique, de l'acide phosphorique et de l'azote dans les engrais et notamment dans le guano, par M. A. BAUDRIMONT (2).

Il est du plus grand intérêt, dans l'analyse des terres arables et des engrais, de doser avec exactitude la matière organique ; or l'incinération

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 446.
(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 1279 (1867).

chasse l'acide carbonique du carbonate de chaux, et par conséquent la perte de poids ne représente nullement la matière organique disparue.

L'auteur évite cet inconvénient en arrosant la substance calcinée avec une solution de carbonate d'ammoniaque, et en desséchant le mélange dans une étuve au-dessus de 70° pour chasser l'excès de carbonate. Dans ces conditions, la substance perd toute son alcalinité, et se carbonate de nouveau et entièrement; il ne reste pas de carbonate d'ammoniaque.

La cendre du guano du Pérou n'a jamais donné le moindre accroissement de poids par l'emploi du carbonate d'ammoniaque, ce qui est évidemment dû à ce que ce produit ne contient pas de carbonate de chaux.

Il ne contient même pas assez de chaux pour faire passer tout l'acide phosphorique à l'état de phosphate tribasique.

Si l'on dissout le produit minéral provenant de la calcination du guano, dans l'acide azotique dilué, et si, après filtration, on précipite par l'ammoniaque, on obtient tout le phosphate tribasique possible avec la chaux contenue actuellement dans l'engrais. Si, après cette première opération et une nouvelle filtration, on ajoute de l'azotate de chaux dans la liqueur ammoniacale, on obtient un nouveau précipité de phosphate tribasique.

Par conséquent, pour doser l'acide phosphorique à l'état de phosphate tricalcaire, il est indispensable d'ajouter un sel de chaux à la liqueur avant d'employer l'ammoniaque.

Le guano du Pérou contient du carbonate d'ammoniaque volatil; aussi, si l'on dessèche ce produit, on trouve par l'analyse qu'il a perdu une quantité considérable d'azote.

Lorsque le guano ordinaire contient 0,16 d'azote, celui qui a été desséché peut n'en renfermer que 0,12.

Il importe de fixer cette quantité d'azote qui pourrait disparaître sans avoir produit d'effet sur la végétation. On y parvient par l'emploi du sulfate de chaux, qui transforme le carbonate d'ammoniaque en sulfate qui n'est pas volatil.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DE RENTRÉE DU 15 NOVEMBRE 1867.

Présidence de M. Debray.

M. le Dr FUMOUZE est nommé membre résidant.

M. A. GAUTIER communique le résultat de ses recherches sur les nouveaux nitriles qu'il a obtenus; cette communication fait suite à celles qui ont déjà été insérées dans le *Bulletin*.

M. BOUTLEROW fait une communication sur les isomères du butylène.

M. BOUTLEROW entretient ensuite la Société d'un travail de M. POPOFF sur l'oxydation des acétones.

M. GRANGÉ adresse une note sur la densité des urines et sur la proportion élevée de l'urée dans les urines des chlorotiques.

M. MASCAZZINI, de Gênes, adresse une Note sur la production de l'acide hyposulfureux.

M. PERRET adresse une Note sur le raffinage du camphre.

La Société reçoit les publications suivantes :

Observations sur la notice sur F.-G. Leroy, pharmacien à Bruxelles, par M. H. BONNEWYN.

Hydrologie générale, thèse pour le doctorat ès sciences, par M. A. Alves FERREIRA.

Journal des sciences naturelles et économiques, publié par le Conseil de perfectionnement de l'Institut technique de Palerme (en italien).

Le numéro 15 des *Annales de chimie, moniteur de chimie et de pharmacie* (en espagnol).

Cinq numéros du journal *The Laboratory*.

Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg (trois numéros).

Essai sur la séparation de l'acide niobique et de l'acide titanique, par M. MARIGNAC.

Histoire de l'arsenic, par M. V. DUPUY.

L'*Encouragement*, journal de chimie, organe de l'Association des con-

férences chimiques à Naples, publié par M. S. de Luca, 1re année, t. I (en italien).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur la formation simultanée des corps homologues dans les réactions pyrogénées, par M. BERTHELOT.

Il arrive fréquemment que les termes multiples d'une série homologue prennent à la fois naissance dans une même réaction. Ainsi l'oxydation des corps gras engendre à la fois plusieurs termes de la série des acides monobasiques $C^{2n}H^{2n}O^4$ et de la série des acides bibasiques $C^{2n}H^{2n-2}O^8$. La distillation sèche des corps gras produit à la fois divers carbures de la série éthylénique $C^{2n}H^{2n}$ et de la série forménique $C^{2n}H^{2n+2}$. La distillation sèche des corps pauvres en hydrogène engendre divers termes de la série benzénique $C^{2n}H^{2n-6}$. Les mêmes séries de carbures prennent aussi naissance par le fait de l'action de la chaleur rouge sur la plupart des composés organiques, etc., etc.

Tous ces faits sont bien connus, et la formation simultanée des corps homologues constitue, pour ainsi dire, une loi générale des réactions organiques. Cependant les mécanismes qui président à ces formations simultanées sont demeurés jusqu'ici fort obscurs. Dans la plupart des cas, il semble que tous les termes d'une même série dérivent de la transformation du premier d'entre eux; mais les relations exactes qui président à la métamorphose sont presque toujours demeurées inconnues.

Ce sont ces relations que j'ai réussi à mettre en lumière dans les cas les plus simples et par des expériences dont la plupart ont été exécutées dans ces derniers temps. Je demande la permission d'entrer dans quelques détails à ce sujet.

Je ferai observer d'abord que l'on peut partager les formations simultanées de corps homologues en deux groupes distincts, savoir : les formations analytiques et les formations synthétiques.

Les *formations synthétiques* résultent de la réaction du formène naissant sur un premier homologue, dont la formule est moins élevée que celle des corps qui en résultent. Telle est la formation du toluène par la réaction de la benzine naissante sur le formène naissant; telles

sont les formations du propylène, du butylène, de l'amylène, etc., par la réaction de l'éthylène naissant sur le formène naissant. Ces formations ont été développées avec détail dans l'un des Mémoires précédents (*voir* dans ce Recueil, t. VII, p. 116 et 121 [1867]). J'ai expliqué le mécanisme véritable qui préside à leur accomplissement, en justifiant mon interprétation par des expériences. Toutes les formations simultanées et synthétiques des corps homologues dans la *distillation sèche*, viennent, je crois, se ranger dans la même interprétation, ce qui me dispense d'insister.

Formations analytiques. J'appelle ainsi toute formation dans laquelle les corps qni prennent naissance renferment une proportion de carbone inférieure ou tout au plus égale à celle du corps décomposé. J'admettrai d'ailleurs la formation préalable d'un premier terme de la série, produit en vertu de quelque réaction régulière, et conformément à ce qui a été dit plus haut.

Deux ordres généraux de phénomènes peuvent être cités ici, savoir : la formation des corps homologues par oxydation, et la formation des corps homologues par analyse pyrogénée et spécialement par l'action de la chaleur rouge. J'ai examiné dans un autre Mémoire les phénomènes d'oxydation (*voir* ce Recueil, t. VII, p. 124 [1867]). Ainsi je me bornerai à étudier ici l'*analyse pyrogénée*.

Développons quelques exemples.

1° L'hydrure d'amylène $C^{10}H^{12}$, chauffé au rouge sombre dans une cloche courbe, se décompose en donnant naissance à la double série des carbures éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$, et forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, moins condensés que lui (1). Tels sont les phénomènes qu'il s'agit d'expliquer.

1° *Formation simultanée des carbures forméniques.*

Soit d'abord la formation des carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, en commençant par l'hydrure de butylène, C^8H^{10}. La production de ce carbure, au moyen de l'hydrure d'amylène, s'explique en raison de la formation simultanée de l'acétylène, carbure dont j'ai réellement reconnu la présence dans cette réaction :

$$\underset{\text{Hydrure d'amylène.}}{2C^{10}H^{12}} = \underset{\text{Hydrure de butylène.}}{2C^8H^{10}} + \underset{\text{Acétylène.}}{C^4H^2} + H^2.$$

2 molécules d'hydrure d'amylène interviennent dans l'équation pré-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. IX, p. 443 (1866).

cédente, parce que 2 résidus forméniques sont nécessaires pour constituer l'acétylène :

$$2C^8H^8(C^2H^4) = 2C^8H^{10} + (C^2H)^2 + H^2.$$
Hydrure d'amylène. Hydrure de butylène. Acétylène.

Il semble que cette réaction devrait entraîner la destruction totale de l'hydrure d'amylène, attendu que les produits ne sont pas susceptibles de donner lieu à la réaction inverse. Cependant il n'en est pas ainsi, au moins dans les conditions ordinaires ; ce qui s'explique parce que la réaction exige un temps assez considérable pour s'effectuer, et que, dans les conditions ordinaires, elle n'est pas suffisamment prolongée pour décomposer tout l'hydrure d'amylène. Ainsi, dans des expériences analogues, j'ai reconnu que la température du rouge sombre, soutenue pendant deux heures sur l'éthylène, ne transforme qu'une portion de ce carbure.

Nous sommes donc descendus, par une décomposition régulière, de l'hydrure d'amylène, $C^{10}H^{12}$, à son homologue le plus prochain, l'hydrure de butylène C^8H^{10}.

Nous passerons de même de l'hydrure de butylène à l'hydrure de propylène, comme le montre l'équation suivante :

$$2C^8H^{10} = 2C^6H^8 + C^4H^2 + H^2$$
Hydrure de butylène. Hydrure de propylène. Acétylène.

On passe de même encore à l'hydrure d'éthylène

$$2C^6H^8 = 2C^4H^6 + C^4H^2 + H^2$$
Hydrure de propylène. Hydrure d'éthylène. Acétylène.

La production finale du formène, le plus simple des carbures, a lieu en vertu du même mécanisme, l'hydrure d'éthylène donnant naissance à une certaine quantité de formène et d'acétylène, comme je l'ai vérifié directement :

$$2C^4H^6 = 2C^2H^4 + C^4H^2 + H^2.$$
Hydrure d'éthylène. Formène. Acétylène.

La génération simultanée de toute la série des carbures forméniques, au moyen de l'hydrure d'amylène chauffé au rouge, se trouve donc expliquée.

2° *Formation simultanée des carbures éthyléniques.*

Venons à la formation simultanée des carbures éthyléniques, dans cette même réaction. Cette formation se rattache à une première

formation d'amylène. En effet, l'hydrure d'amylène se décompose d'abord en amylène et en hydrogène, conformément à la réaction semblable que j'ai démontrée pour l'hydrure d'éthylène (1) :

$$\underset{\text{Hydrure d'amylène.}}{C^{10}H^{12}} = \underset{\text{Amylène.}}{C^{10}H^{10}} + H^2$$

Cette réaction ne s'opère d'ailleurs que sur une partie de l'hydrure d'amylène, parce que l'amylène libre et l'hydrogène possèdent une tendance inverse à se recombiner, conformément à ce que j'ai démontré pour l'éthylène et l'hydrogène (2). C'est là une circonstance fondamentale, qui se retrouve dans plusieurs des réactions suivantes, ce qui explique pourquoi les décompositions auxquelles elle s'applique ne transforment pas la totalité des corps mis en réaction.

Nous obtenons donc ainsi, en vertu d'une première réaction, le premier terme de la série

$$C^{2n}H^{2n},$$

à côté du premier terme de la série

$$C^{2n}H^{2n+2}.$$

Cependant une portion de l'amylène se change à son tour en un homologue inférieur, le butylène, en vertu d'une équation semblable à celle qui préside au changement de l'hydrure d'amylène en hydrure de butylène :

$$\underset{\text{Amylène.}}{2C^{10}H^{10}} = \underset{\text{Butylène.}}{2C^8H^8} + \underset{\text{Acétylène.}}{C^4H^2} + H^2,$$

c'est-à-dire

$$2C^8H^8(C^2H^2) = 2C^8H^8 + (C^2H)^2 + H^2.$$

A son tour le butylène engendre le propylène

$$\underset{\text{Butylène.}}{2C^8H^8} = \underset{\text{Propylène.}}{2C^6H^6} + \underset{\text{Acétylène.}}{C^4H^2} + H^2,$$

et le propylène engendre l'éthylène :

$$\underset{\text{Propylène.}}{2C^6H^6} = \underset{\text{Ethylène.}}{2C^4H^4} + \underset{\text{Acétylène.}}{C^4H^2} + H^2.$$

La réaction s'arrête là, ou plutôt elle change de nature, probablement parce que le carbure C^2H^2 n'existe pas dans les conditions des expériences.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. IX, p. 435 (1866).
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. IX, p. 431 et 435 (1866).

En effet l'éthylène se change lentement, au rouge sombre, en acétylène et hydrure d'éthylène, comme je l'ai observé (1) :

$$2C^4H^4 = C^4H^6 + C^4H^2.$$
Ethylène. Hydrure d'éthylène. Acétylène.

C'est l'hydrure d'éthylène qui donne enfin naissance au formène signalé par les auteurs dans la décomposition de l'éthylène, conformément à une équation donnée tout à l'heure et que je vais reproduire :

$$2C^4H^6 = 2C^2H^4 + C^4H^2 + H^2.$$
Hydrure d'éthylène. Formène. Acétylène.

On voit par là que la transformation de l'éthylène en formène n'a pas lieu par une simple séparation de carbone et d'après l'équation suivante :

$$C^4H^4 = C^2H^4 + C^2,$$
Ethylène. Formène.

équation qui a figuré jusqu'ici dans tous les traités de chimie, mais qui est inexacte, car elle n'explique ni la formation constatée de l'hydrure d'éthylène, ni celle de l'acétylène.

Quoi qu'il en soit de ce dernier point, la formation simultanée des homologues $C^{2n}H^{2n}$, au moyen d'un premier terme, tel que l'amylène,

$$C^{10}H^{10},$$

soumis à l'action de la chaleur rouge, demeure expliquée.

3° *Formation simultanée des carbures forméniques et éthyléniques.*

J'ai expliqué tout à l'heure comment un carbure forménique

$$C^{2n}H^{2n+2},$$

tel que l'hydrure d'amylène $C^{10}H^{12}$, engendre d'abord, par perte d'hydrogène, le carbure éthylénique correspondant, c'est-à-dire l'amylène, $C^{10}H^{10}$. On comprend dès lors, en se reportant aux explications précédentes, comment un carbure forménique engendre à la fois la série des carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, et la série des carbures éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$.

Mais il reste encore à rendre compte de la formation des carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, dans la décomposition d'un premier carbure éthylénique, formation simultanée que j'ai constatée en effet en opérant sur l'amylène.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. IX, p. 442 (1866).

Or cette formation est une conséquence de l'action directe que l'hydrogène exerce sur les carbures éthyléniques à la température rouge, réaction démontrée par mes expériences (1). En, effet la décomposition de l'amylène en butylène, acétylène et hydrogène, engendre une certaine quantité d'hydrogène qui réagit, d'une part, sur l'amylène non décomposé, pour le changer partiellement en hydrure d'amylène

$$\underset{\text{Amylène.}}{C^{10}H^{10}} + H^2 = \underset{\text{Hydrure d'amylène.}}{C^{10}H^{12}}$$

et d'autre part sur le butylène pour constituer l'hydrure de butylène :

$$\underset{\text{Butylène.}}{C^8H^8} + H^2 = \underset{\text{Hydrure de butylène.}}{C^8H^{10}}.$$

De même le propylène, formé par la destruction consécutive d'une portion de butylène, avec dégagement d'hydrogène, passe en partie à l'état d'hydrure de propylène, sous l'influence dudit hydrogène :

$$\underset{\text{Propylène.}}{C^6H^6} + H^2 = \underset{\text{Hydrure de propylène.}}{C^6H^8}.$$

L'éthylène, dérivé consécutif engendré par la même chaîne de réactions, passe en partie à l'état d'hydrure d'éthylène, sous une influence analogue, comme je l'ai démontré par des expériences directes :

$$\underset{\text{Ethylène.}}{C^4H^4} + H^2 = \underset{\text{Hydrure d'éthylène.}}{C^4H^6}.$$

Mais aucune de ces réactions n'est complète, comme l'observation le prouve ; ce qui s'explique par les raisons exposées tout à l'heure en parlant de l'hydrure d'amylène, c'est-à-dire à cause d'une décomposition inverse et limitée.

En définitive, les carbures éthyléniques et les carbures forméniques devant fournir les mêmes produits sous l'influence de la température rouge, soit parce que l'hydrogène engendré dans une première réaction transforme partiellement les carbures éthyléniques en carbures forméniques, soit parce que les carbures forméniques se décomposent partiellement en hydrogène et en carbures éthyléniques, réactions inverses entre lesquelles il s'établit un certain équilibre

Attachons-nous maintenant plus spécialement à la formation simultanée des carbures homologues. D'après les explications qui précèdent, la formation de l'acétylène est le nœud du problème. C'est sous

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. IX, p. 431 (1866).

cette forme que reparaît le résidu forménique qui doit être éliminé, lorsqu'un homologue donné se change en son homologue inférieur. L'acétylène, en effet, se manifeste dans toutes les métamorphoses pyrogénées accomplies sous l'influence de la chaleur rouge.

4° Dérivés pyrogénés par réactions secondaires.

Une remarque essentielle trouve ici sa place : la production de l'acétylène devient l'origine de toute une série de complications spéciales, et qui sont dues aux réactions propres dudit acétylène. En effet, au fur et à mesure que ce carbure prend naissance, et surtout si l'action de la température rouge est prolongée pendant un temps considérable, une portion de l'acétylène se change en benzine, laquelle réagit à son tour sur l'éthylène et ses homologues pour donner naissance à une certaine quantité de naphtaline, d'anthracène, etc. L'acétylène réagit aussi directement sur l'éthylène, sur ses homologues et plus généralement sur la plupart des carbures en présence desquels il se trouve, comme je l'ai constaté dans mes expériences (1). Toute une suite de réactions et de composés secondaires, conformes aux faits développés dans un des Mémoires précédents (*voir* ce Recueil, t. VII, p. 274 et 303 [1867]), se manifestent ainsi.

J'ai développé avec quelque détail la transformation de l'hydrure d'amylène et celle de l'amylène en leurs homologues, parce que les mêmes explications s'appliquent à une infinité de métamorphoses analogues, opérées sous l'influence de la température rouge. Il suffira de rappeler la production des carbures benzéniques.

En effet, le changement des carbures benzéniques, $C^{2n}H^{2n-6}$, en leurs homologues inférieurs, sous l'influence de la température rouge, a été développé dans l'un des Mémoires précédents (*voir* ce Recueil, t. VII, p. 217 [1867]). On a vu que ce changement repose également sur la transformation du résidu forménique en acétylène. Seulement, dans le cas des carbures benzéniques, l'acétylène, au lieu d'apparaître à l'état de liberté, comme dans le cas des carbures forméniques, demeure combiné à peu près en totalité avec le résidu benzénique formé simultanément ; le tout constitue soit la naphtaline, soit l'anthracène :

$$\underbrace{2[C^{12}H^4(C^2H^4)]}_{\text{Toluène.}} = [C^{12}H^4(C^2H)]^2 + 3H^2;$$

$$\underbrace{4[C^{12}H^4(C^2H^4)]}_{\text{Toluène.}} = \underbrace{[C^{12}H^4(C^2H)^2]^2}_{\text{Naphtaline.}} + \underbrace{2C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + 3H^2.$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. IX, p. 466 (1866).

J'ai développé ailleurs ces transformations (*voir* ce Recueil, t. VII, p. 224 [1867]). Elles expliquent pourquoi l'acétylène n'apparaît qu'à l'état de traces, souvent presque insensibles, dans la destruction des carbures,

$$C^{2n}H^{2n-6},$$

tandis qu'il se manifeste en proportion souvent considérable dans la décomposition des carbures forméniques et éthyléniques.

On voit par là l'enchaînement nécessaire des réactions pyrogénées et leur complication indéfinie. Mais en même temps on voit comment il est facile de ramener toute cette complication à quelques relations simples, générales, établies par expérience.

Sur le raffinage du camphre brut, par **M. Emile PERRET,**
pharmacien à Moret.

Le raffinage du camphre constitue une opération délicate; les ouvrages de chimie donnant peu de détails sur cette fabrication, il m'a paru utile de combler cette lacune.

Le camphre brut provient soit de la Chine, soit du Japon. Le premier nous arrive en caisses carrées contenant 50 kilogr. environ de camphre; ces caisses sont doublées à l'intérieur de feuilles de plomb, mais il est rare qu'elles arrivent en bon état, aussi renferment-elles beaucoup d'impuretés. Le camphre du Japon est renfermé dans des tinettes, de la contenance de 48 kilogr. environ; il est plus blanc et plus pur que le premier.

Les impuretés dont il s'agit de débarrasser le camphre brut, sont du chlorure de sodium, du soufre, des débris de feuilles et de tronc de laurier, une petite quantité de matière goudronneuse provenant de la sublimation, enfin des quantités d'eau variant de 2 à 10 p. $^0/_0$.

On débarrasse le camphre de toutes ces impuretés, au moyen de la sublimation.

Cette opération est généralement effectuée sur le fourneau à feux isolés; c'est un massif en briques de $0^m,80$ de hauteur sur $1^m,60$ de largeur, la longueur étant proportionnée à la quantité de matras qui doivent y être déposés; chaque face verticale est percée du nombre de foyers correspondant, lesquels ont chacun pour ciel un trou rond destiné à recevoir une cuvette en fonte, de $0^m,01$ d'épaisseur et d'un diamètre variant de $0^m,40$ à $0^m,80$; leur profondeur est de $0^m,03$. Chaque cuvette reçoit une mince couche de sable fin et sur ce sable on dispose le matras. Ce bain de sable est chauffé directement au bois; les grilles, dans ce genre de fourneaux, sont mobiles; elles glis-

sent dans des rainures et peuvent ainsi, à volonté, selon les besoins de l'opération, être avancées ou reculées, toutes chargées de combustible.

Généralement, un atelier de raffinage contient deux fourneaux pareils, pouvant contenir chacun 40 matras; c'est donc pour l'ouvrier camphrier un travail très-pénible et très-délicat. C'est pourquoi il est préférable d'opérer avec un fourneau à feu unique. Ce four se compose d'un massif circulaire de maçonnerie en briques, ayant à son centre interne, au tiers de sa hauteur, un foyer rond dont la grille carrée, longue de tout le diamètre de ce foyer, est posée à peu près au niveau du sol extérieur; le cendrier s'enfonce dans le sol à peu près de $0^m,35$; la grille reçoit l'air au moyen d'une traînée ayant jour à l'extérieur de l'atelier et venant aboutir sous le milieu de la grille à une distance de $0^m,10$ du sol du cendrier. Le foyer est plafonné en forme de voûte surbaissée en briques réfractaires, supportée à $0^m,30$ de la grille par une rangée de pilastres en briques réfractaires et disposées de telle façon que chaque intervalle de deux pilastres forme un carneau correspondant à une petite traînée, laquelle vient frapper directement le fond de la cuvette disposée sur la sole. La flamme passe ensuite par un système de petites traînées ménagées dans la maçonnerie de la voûte, sous les cuvettes du deuxième et du troisième rang, puis se rend dans la chambre d'appel située sur le milieu de la sole. Cette chambre est constituée par une courte voûte qui reçoit sur sa partie supérieure le tuyau de tirage; elle occupe le centre géométrique du fourneau. La surface du fourneau est horizontale et munie de trous dont le bord est garni de cercles de fer forgé qui dépassent la surface du fourneau de $0^m,08$ à $0^m,09$, afin de retenir le sable servant au bain.

La mise en œuvre est effectuée de la façon suivante : le camphre brut, préalablement désagrégé avec les mains ou les pieds, est mêlé à 3 ou 5 p. % de chaux vive, récemment délitée; lorsqu'il renferme du soufre, j'y ajoute 1 à 2 p. % de limaille de fer, qui, outre l'avantage de retenir tout le soufre, donne généralement au produit sublimé de la transparence et de la sonorité, ce que j'attribue à la formation d'une petite quantité d'huile de camphre formée par l'hydrogène naissant, qui prend naissance par l'action d'un acide minéral ou organique sur le fer contenu dans le camphre brut.

La matière bien mélangée et tamisée est versée au moyen d'un entonnoir dans le matras, que l'on a soin de remplir jusqu'à la naissance du col. Ces matras doivent être en verre soufflé, très-mince; ils sont

ronds et plats; leur fond est légèrement déprimé; le col, très-court, est large de 5 à 7 centimètres; la surface supérieure est aussi peu bombée que possible.

Lorsque tous les matras sont remplis, on les met chacun sur son bain de sable, et on les recouvre entièrement de sable jusqu'à la couronne, pour les préserver de l'air froid et en même temps aider à une répartition prompte et régulière de la chaleur dans toute la masse. On allume alors le feu et on chauffe très-lentement jusqu'à 120°; on maintient cette température pendant une demi-heure environ, puis on la pousse rapidement jusqu'à 180 ou 190°. Dans la première partie de l'opération, l'eau s'échappe sous forme de vapeurs chargées de très-peu de camphre (ainsi que je m'en suis assuré); puis, lorsque la température s'élève, le camphre s'agglomère, se ramollit et fond. A 190°, les parois du col se garnissent de gouttelettes aqueuses que l'ouvrier enlève au moyen d'un jonc auquel est fixé une éponge; la chute de ces gouttelettes sur le fond du ballon en déterminerait forcément la rupture.

Après 3 heures 1/2 de chauffe, la température intérieure du matras étant de 190 à 196°, tout le camphre est fondu; à ce moment l'ouvrier dégarnit de sable la partie supérieure du ballon, qu'il découvrira successivement ensuite, au fur et à mesure de la condensation du produit et il recouvre le col du matras d'un bouchon de papier. La sublimation marche alors rapidement et il faut apporter toute son attention à ce que la température soit maintenue régulièrement à ce moment; si, par malheur, on la poussait trop vivement, et que le camphre vînt à entrer en ébullition, les portions déjà figées pourraient fondre, et toute la masse venant à se détacher, briserait forcément le matras.

De 5 en 5 minutes l'ouvrier, à l'aide d'un jonc flexible, dégage le col du ballon, pour permettre l'échappement des dernières traces d'eau.

Lorsque les matras sont à moitié découverts, le feu est poussé de manière à atteindre 200° à l'intérieur des ballons; la température continue à monter lentement jusqu'à 205°, où elle reste stationnaire.

Enfin, lorsque les matras sont complétement découverts, et qu'à travers le pain formé, on aperçoit le fond du matras sec, on abat le feu et on procède à la décharge.

Les matras sont retirés du bain de sable, déposés sur un plancher de bois uni, et laissés à refroidir pendant une demi-heure; puis on les asperge d'eau, et, en même temps, l'ouvrier muni d'une baguette flexible frappe sur ces matras quelques coups qui brisent le verre et le décollent instantanément. Le camphre est recueilli et emmagasiné.

Les résidus de la sublimation sont réunis dans une chaudière en fonte, sublimés à leur tour, et le produit de cette opération est travaillé avec le camphre brut. Il ne faut pas ajouter au camphre brut des résidus sales ou trop chargés de chaux, de fer, etc., comme aussi ne pas dépasser de 10 à 15 p. $^0/_0$ la quantité de camphre déjà raffiné une fois, qu'on veut y ajouter; on produirait ainsi des matières pyrogénées qui colorent le pain.

Chaque opération dure environ 24 heures. Un matras contenant 4 kilogr. de camphre exige autant de temps qu'un matras en contenant 6 kilogr.; ce qui tient, à mon sens, à ce que le camphre renferme deux produits différents, se sublimant l'un à 204°, l'autre à une température plus élevée. Comme il est impossible de pousser la température, les deux opérations se terminent à la fois. Ces deux produits possèdent chacun une odeur spéciale; celle du produit supérieur est plus térébenthinée et rappelle celle du cubèbe et du thym mélangés.

Lorsque, dans le cours de la sublimation, un ballon vient à se casser, il faut abattre le feu, dans le cas des fourneaux à foyer isolé, et ne toucher au ballon qu'après son refroidissement. Dans le cas du fourneau à foyer unique, on enlève le sable, le ballon et son contenu, au moyen d'une pelle recourbée qui permet de ne pas perdre de matière.

Lorsqu'un ballon se trouve fendu, sans qu'il y ait rupture, on peut souvent continuer l'opération, en collant simplement une bande de papier sur la partie fendue.

Le camphre du Japon perd, au raffinage, de 1 à 4 p. $^0/_0$; celui de Chine, 5 à 6 p. $^0/_0$. C'est surtout en magasin et après le raffinage que le camphre perd de son poids; aussi faut-il avoir soin de le conserver bien emballé et couvert, dans des magasins à parois en briques ou en pierres de taille, bien secs et privés de courants d'air, sans quoi on s'exposerait à des pertes importantes.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur quelques nouvelles dispositions de la pile de Volta, par M. BŒTTGER (1).

On obtient un courant constant et de longue durée en plongeant, dans un vase de verre ou de grès, un cylindre creux en zinc dans lequel on introduit un cylindre de charbon de cornues à gaz; on remplit l'intervalle entre le zinc et le charbon, qui ne doivent pas se toucher, avec un mélange légèrement tassé de chlorure de sodium et de sulfate de magnésie que l'on arrose avec une solution concentrée de ces deux sels, et l'on fait communiquer le charbon avec le zinc d'un autre couple; cette pile est très-bonne pour les sonneries électriques, pour les effets hysiologiques, etc.

La disposition suivante est également très-avantageuse et ne donne pas lieu non plus à un dégagement de gaz, ce qui permet également de supprimer les vases poreux. On construit un vase cylindrique en charbon de cornues, de 8 pouces environ de haut, de 1/2 pouce d'épaisseur et de 2 1/2 à 3 pouces de diamètre intérieur, recouvert extérieurement d'un vernis et dans lequel plonge, sans le toucher, un cylindre de zinc amalgamé maintenu par un bouchon de liége; le vase est rempli d'un mélange à volumes égaux d'eau et de sulfate *ferrique*. Le courant se maintient tant que la totalité du sulfate ferrique n'est pas transformée en sel *ferreux*. On obtient des courants plus faibles mais de beaucoup plus de durée en remplaçant le sulfate ferrique par du *sulfate mercureux;* dans ce cas, le zinc n'a pas besoin d'être amalgamé.

Sur les solution sursaturées, par M. BŒTTGER (2).

Lorsque les solutions sursaturées cristallisent, leur température s'élève, comme on sait, d'une manière notable; le sulfate de soude donne ainsi lieu à une élévation de température de 15° environ et

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 291 (1867), n° 13.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 288 (1867), n° 13.

l'hyposulfite de soude, de 20°. L'acétate de soude produit un dégagement de chaleur encore plus considérable; lorsque ses solutions sursaturées se prennent en masse, le thermomètre s'y élève de 40°. Les solutions restent très-longtemps liquides, même lorsqu'on y laisse arriver de l'air. Elles se prennent en masse lorsqu'on y fait tomber un corps solide, mais au contact de liquides, tels que l'alcool, l'éther, le sulfure de carbure, le mercure, elles conservent leur fluidité, comme lorsqu'on y produit un dégagement de gaz; ainsi lorsqu'on y fait plonger des électrodes de platine communiquant avec une pile en activité, il ne se produit pas de cristallisation. Pour que cette expérience réussisse, il faut que le sel soit très-pur et qu'il n'ait pas été effleuri avant sa dissolution (1).

CHIMIE MINÉRALE.

Action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfureux, par MM. S. DE LUCA et UBALDINI (2).

Lorsqu'on mélange, dans un flacon bouché à l'émeri, des solutions d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfureux dans le rapport de 2 équivalents du premier à 1 équivalent du second, et que l'on agite la liqueur laiteuse obtenue avec du sulfure de carbone, il se dissout une quantité de soufre variable avec les circonstances de temps, d'agitation et de température, de manière que, dans certains cas, il se forme 2 équivalents de soufre soluble, tandis que d'autres fois c'est le soufre insoluble qui domine.

La proportion de ces soufres varie surtout lorsqu'on change le rapport entre les quantités des deux réactifs; ainsi l'excès d'acide sulfureux augmente la proportion de soufre insoluble.

On admet, en général, que dans la réaction de ces deux corps il y a formation de 3 équivalents de soufre et de 2 équivalents d'eau :

$$2HS + SO^2 = 2HO + 3S.$$

En réalité, la réaction n'est pas aussi simple que cette formule l'in-

(1) Cette résistance à la cristallisation concorde avec les observations déjà faites par M. Gernez, qui en a donné l'explication. Voir dans ce volume, p. 152, le résumé des observations de M. Gernez sur les solutions sursaturées. F. L.

(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 1200 (1867).

dique, car il y a formation d'acide pentathionique qui se décompose en mettant du soufre en liberté.

Le sel marin, agité avec le mélange des deux solutions, a la propriété de précipiter le soufre en suspension et d'éclaircir la liqueur. En chauffant cette même liqueur, après l'avoir filtrée, avec du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique, on transforme le soufre de la série thionique en acide sulfurique, qu'on dose ensuite sous forme de sulfate de baryte. Par ce procédé on détermine non-seulement le soufre qui se dépose par l'action réciproque de deux solutions sulfureuses, mais aussi le soufre qui reste en dissolution à l'état de composés thioniques.

Sur quelques propriétés du peroxyde de thallium, par M. BŒTTGER (1).

Le peroxyde de thallium se forme dans l'électrolyse des sels de thallium ; il se dépose au pôle positif, tandis que du thallium métallique se dépose au pôle négatif. Un mélange de fleur de soufre et de peroxyde de thallium préparé par l'action de l'hypochlorite de soude sur le chlorure de thallium, a la propriété de s'enflammer avec explosion lorsqu'on le soumet à une forte friction. Un mélange de peroxyde de thallium mêlé avec la moitié de son poids de persulfure d'antimoine s'enflamme tranquillement par une légère friction; il s'enflamme également sous l'influence des plus faibles étincelles électriques.

Le picrate de thallium fait explosion par le choc.

Préparation du ferrate de potasse, par M. G. MERZ (2).

On peut préparer rapidement une solution de ferrate de potasse en ajoutant à une solution de 5 parties de potasse dans 8 parties d'eau, le cinquième environ de son volume d'une solution de chlorure ferrique, marquant 15° B., agitant bien le mélange et y faisant passer un courant rapide de chlore, en remuant de temps à autre en empêchant que la température ne s'élève au-dessus de 50°. On filtre ensuite sur de l'amiante la liqueur fortement colorée et qui peut être conservée assez longtemps.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 294 (1867), n° 13.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 269 (1867), n° 13.

Action des acétates alcalins sur les phosphomolybdates des alcaloïdes, par M. Max SELIGSOHN (1).

La composition du phosphomolybdate ammonique telle que l'auteur l'a établie dans un travail antérieur est :

$$2[(3AzH^4O)PhO^5] + 15(HO,4MoO^3),$$

formule basée sur l'action des acétates alcalins dont l'effet est de remplacer l'eau basique par un alcali.

Les sels résultant de cette action sont des sels doubles qui reproduisent le composé primitif par l'action d'un acide.

L'auteur a maintenant étudié l'action des acétates alcalins sur quelques phosphomolybdates d'alcaloïdes, ceux de caféine, de strychnine et de quinine. Le phosphomolybdate de caféine est un précipité jaune foncé ; lorsqu'on le traite, à chaud, par une solution d'acétate de soude en excès, il se dissout avec facilité ; si l'on concentre cette solution par l'évaporation, il se dégage des vapeurs d'acide acétique et il se dépose par le refroidissement de fines aiguilles très-brillantes; les cristaux sont plus grands lorsqu'ils se déposent lentement d'une solution moins concentrée; ce sont alors des prismes microscopiques réunis en faisceaux, ayant les caractères de la caféine.

En traitant de même le phosphomolybdate de strychnine, on obtient une poudre blanche, grenue et cristalline, donnant avec le chromate de potasse et l'acide sulfurique la réaction de la strychnine, très-peu soluble dans l'eau froide et donnant ainsi une solution alcaline. Le phosphomolybdate de quinine donne, dans les mêmes circonstances, des lamelles cristallines qui ne se déposent que par une forte concentration ; ces lamelles sont peu solubles dans l'eau bouillante et donnent les réactions de la quinine. Il résulte de là que lorsqu'on traite par les acétates alcalins les phosphomolybdates des alcaloïdes, ceux-ci sont mis en liberté; il se forme probablement des acétates très-instables qui se décomposent par la concentration.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide titanique, par M. J. TÜTTSCHEW (2).

Lorsqu'on mélange dans une cornue de l'anhydride d'acide titanique et du pentachlorure de phosphore, dans la proportion de 1 équivalent

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 394.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 111. [Nouv. sér., t. LXV.]

du premier et de 1 ou 2 équivalents du second, il n'y a point de réaction à la température ordinaire; mais, si l'on vient à chauffer, il se produit de l'oxychlorure de phosphore et une substance jaune se sublime dans les parties froides de la cornue; il reste toujours une certaine quantité d'anhydride titanique non décomposé. En prenant 15 grammes (1 équival.) d'anhydride pour 115 grammes (3 équival.) de perchlorure de phosphore, on n'obtient pas de résidu, une fois la réaction terminée. Par une application prolongée de la chaleur, tout l'oxychlorure se volatilise et le sublimé jaune est obtenu à l'état de pureté; c'est une masse d'un jaune citron, constituée par des flocons d'apparence cristallisée. L'eau et l'humidité la décomposent aisément. L'oxychlorure de phosphore la dissout en petite proportion en se colorant en jaune; une addition d'eau détermine un dépôt d'acide titanique dans cette dissolution. La composition de ce nouveau corps est exprimée par la formule suivante :

$$TiPhCl^9 \text{ (1)}.$$

et l'auteur le nomme chlorure de titane et de phosphore.

La composition de ce corps est un argument en faveur de la tétratomicité du titane et de son analogie avec l'étain. On sait en effet que M. Casselmann (2) a déjà fait connaître un composé correspondant de l'étain dont la formule est :

$$SnPhCl^9.$$

L'eau et l'alcool décomposent le chlorure de titane et de phosphore; l'éther le dissout, et par l'évaporation il reste une substance gommeuse. Lorsqu'on expose sous une cloche un creuset renfermant du chlorure de titane et de phosphore au-dessus d'une capsule contenant de l'eau et entourée de chaux caustique, celle-ci absorbe l'oxychlorure de phosphore et l'acide chlorhydrique qui prennent naissance; au bout de quelques jours il ne reste dans le creuset que de l'acide titanique hydraté normal

$$\left.\begin{matrix}Ti\\H^4\end{matrix}\right\}O^4,$$

qui desséché à 110 ou 120° centigrades fournit le premier anhydride

$$\left.\begin{matrix}Ti\\H^2\end{matrix}\right\}O^3.$$

L'hydrate normal ressemble à celui obtenu par une ébullition pro-

(1) H = 1; Ti = 50; O = 16; Cl = 35,5.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXIII, p. 257.

longée de la dissolution sulfurique d'acide titanique; la différence qui existe entre eux est la suivante : le second, desséché à 120° centigr., fournit l'hydrate

$$\left.\begin{matrix}Ti^3\\H^8\end{matrix}\right\}O^{10};$$

chauffé à 140° centigr., il donne l'hydrate

$$\left.\begin{matrix}Ti^3\\H^4\end{matrix}\right\}O^8.$$

Il existe encore un autre hydrate que l'on obtient en précipitant une solution d'acide titanique par l'ammoniaque caustique ou carbonatée. Cet hydrate n'est pas identique avec l'hydrate normal. Sa composition semble être

$$\left.\begin{matrix}Ti^3\\H^6\end{matrix}\right\}O^9.$$

M. Demoly avait attribué à cet hydrate la composition :

$$\left.\begin{matrix}Ti^3\\H^{10}\end{matrix}\right\}O^{11}\quad (1).$$

La formule de l'auteur exige 24,77 p. $^0/_0$ et celle de M. Demoly 25,42 p. $^0/_0$ d'eau.

Ce même hydrate, desséché à 140° centigr., fournit le composé

$$\left.\begin{matrix}Ti^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^5.$$

L'équation générale suivante rend compte de la formation de ces hydrates :

$$n\left(\left.\begin{matrix}Ti\\H^4\end{matrix}\right\}O^4\right) - m\,H^2O = \left.\begin{matrix}Ti^4\\H^{4n-2m}\end{matrix}\right\}O^{4n-m}.$$

L'analogie entre les hydrates des acides silicique et titanique ressort de ces faits.

M. Wurtz (2) a donné une idée de la constitution des composés polysiliciques en admettant que c'est l'oxygène qui soude les différents atomes de silicium entre eux. L'auteur pense que dans les combinaisons titaniques l'oxygène joue le même rôle et que le nombre des atomes de titane détermine la quantité d'hydrogène que renferment ces hydrates.

(1) Laurent et Gerhardt, *Comptes rendus des travaux de chimie*, 5e année, p. 331; et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXII, p. 259.

(2) *Leçons de philosophie chimique*, p. 182.

Sur quelques fluosels de l'antimoine et de l'arsenic,
par M. C. MARIGNAC (1).

Les recherches antérieures de l'auteur l'avaient conduit à admettre que les fluorures de niobium et de tantale renferment cinq atomes de fluor (2); il lui a paru intéressant d'étudier les combinaisons analogues que semblaient pouvoir former l'antimoine et l'arsenic.

L'espoir de rencontrer dans ces combinaisons des relations d'isomorphisme avec les fluoniobates et les fluotantalates ne s'est pas réalisé; cependant la question laisse encore quelque incertitude, en raison du nombre très-restreint de fluantimoniates et de fluarséniates que l'on peut obtenir bien cristallisés. Ces composés sont, en effet, presque tous très-solubles et d'une cristallisation difficile.

Il faut bien reconnaître, d'ailleurs, que les propriétés du niobium et du tantale éloignent considérablement ces métaux de l'antimoine et de l'arsenic et ne sauraient nécessairement entraîner l'isomorphisme de leurs combinaisons.

Malgré le résultat négatif, à ce point de vue, l'auteur a jugé qu'il ne serait pas sans intérêt de faire connaître ses recherches relatives à la constitution des fluantimoniates et des fluarséniates, composés qui n'avaient pas encore été étudiés.

Fluantimoniates.

Berzélius, dans son *Traité de chimie*, admet l'existence de trois fluorures d'antimoine, correspondant aux trois composés oxygénés de ce métal, mais il ne paraît pas avoir fait une étude spéciale de ces composés; il a seulement constaté que ces fluorures sont solubles dans l'eau et peuvent s'unir aux fluorures basiques.

M. Flückiger (3) a publié des recherches sur les fluosels d'antimoine. Le nom de *fluorantimoniates*, donné par ce chimiste à ces combinaisons, paraît impropre à M. Marignac; en effet, ces corps correspondent par leur constitution à des *fluantimonites*. A la vérité M. Flückiger admet, contrairement à l'assertion de Berzélius, que le fluorure antimonique n'existe ni à l'état de liberté, ni à l'état de combinaison avec les fluorures basiques. M. Marignac ne saurait admettre, sur ce point, l'opinion de M. Flückiger. En effet, l'acide antimonique hydraté et les

(1) *Archives des sciences de la Bibliothèque universelle de Genève*. Janv. 1867.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 118 (1866).
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXIV, p. 248.

antimoniates de potasse ou de soude se dissolvent facilement dans l'acide fluorhydrique et donnent ainsi naissance au *fluorure antimonique* et à de véritables *fluantimoniates*.

Peut-être l'erreur vient-elle de la difficulté qu'on éprouve à décomposer les fluantimoniates par l'hydrogène sulfuré.

M. Marignac n'a pu obtenir le *fluorure antimonique* cristallisé; sa dissolution, évaporée dans le vide à froid, devient sirupeuse, puis gommeuse; si l'on chauffe, elle se décompose en donnant un dépôt blanc insoluble, qui est probablement un *oxyfluorure*.

Si l'on ajoute de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque à la dissolution acide de ce fluorure, on peut obtenir par la concentration des cristaux généralement assez mal déterminés.

Ces fluantimoniates sont déliquescents; leur dissolution n'est précipitée, à froid, ni par les acides, ni par les alcalis caustiques ou carbonatés, ni par l'hydrogène sulfuré.

Les carbonates alcalins ne précipitent qu'à la longue à froid, rapidement si l'on fait bouillir.

Les sels cristallisés, dissous dans l'eau, exhalent l'odeur de l'acide fluorhydrique; par des dissolutions et évaporations répétées, plusieurs de ces sels passent à l'état de *fluoxyantimoniates*.

L'auteur n'a étudié que les fluantimoniates alcalins, n'ayant pu obtenir les autres cristallisés.

L'eau a été déterminée par la calcination avec le protoxyde de plomb pur et anhydre. Pour doser l'antimoine et le métal alcalin, on traite par l'acide sulfurique en excès et on chauffe jusqu'à expulsion totale de l'acide fluorhydrique. (Il ne se dégage pas de fluorure d'antimoine.)

Le résidu est délayé dans l'eau et la liqueur laiteuse est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré; il faut faire digérer longtemps avec le réactif avant de filtrer. On détermine l'antimoine, dans le sulfure recueilli, par les méthodes connues, puis on évapore la liqueur filtrée, on calcine et on pèse le sulfate alcalin neutre obtenu. Il importe de doser dans ces composés le fluor, au moins approximativement, afin de savoir distinguer les fluantimoniates des fluoxyantimoniates. Voici la méthode employée : l'auteur convient qu'elle ne donne pas de résultats bien satisfaisants.

On prépare une dissolution de sulfhydrate de sulfure de calcium pur, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans un lait de chaux bien pure. On emploie pour 1 gramme de fluosel 2 grammes de carbonate de chaux pure, qu'on calcine ensuite. On verse le sulfure calcique filtré dans la dissolution du fluantimoniate et on ajoute

la dissolution de 1 gramme de carbonate de potasse pur. On obtient un précipité de fluorure de calcium et de carbonate de chaux, qui se dépose bien à chaud, et il reste en dissolution un sulfantimoniate alcalin; on filtre et on lave. Le précipité est traité d'après la méthode de H. Rose pour déterminer le poids du fluorure de calcium. La liqueur peut être précipitée par un acide étendu, ce qui permet de doser de nouveau l'antimoine.

Fluantimoniate monopotassique. — Ce sel s'obtient en dissolvant dans l'acide fluorhydrique l'antimoniate de potasse gommeux et en concentrant ensuite la dissolution. Il présente des lames rhomboïdales très-minces dont la forme n'a pu être déterminée; il est très-soluble, mais non déliquescent.

Ce sel est anhydre et a pour formule :

$$SbFl^5,KFl \text{ (1)}.$$

Fluantimoniate bipotassique. — Ce sel s'obtient en ajoutant à la dissolution du sel précédent un excès de fluorure de potassium.

Il forme de beaux cristaux éclatants qui se conservent assez bien dans un air qui n'est pas trop humide. Les cristaux dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique MM largement tronqué sur les arêtes antérieures et postérieures par des faces *a* et terminé par un biseau *ee*. On rencontre en outre, mais rarement, de petites facettes terminales. Les cristaux sont souvent maclés parallèlement à la face *a*, quelquefois aussi suivant une face *e* du biseau.

Ce sel fond vers 90° dans son eau de cristallisation, puis se dessèche en perdant de l'eau et de l'acide fluorhydrique. Le résidu ne se redissout pas complétement dans l'eau, mais laisse une substance gommeuse retenant du fluor.

L'analyse conduit à la formule :

$$SbFl^5,2KFl + 2H^2O \text{ (2)}.$$

Fluoxyantimoniate monosodique. — Obtenu en ajoutant du carbonate

			Calculé.	Trouvé.
(1)	Sb	122	44,36	44,32
	K	30	14,18	14,43
	7Fl	114	41,46	40,83

			Calculé.	Trouvé.		
(2)	Sb	122	33,06	32,95	33,04	33,42
	2K	78	21,14	21,07	20,71	»
	7Fl	133	36,04	34,00	»	»
	$2H^2O$	36	9,76	10,30	10,00	»
		369	100,00	98,32		

de soude à une dissolution de fluorure antimonique avec excès d'acide fluorhydrique. Par la concentration, la liqueur abandonne des petits cristaux qui sont des prismes hexaèdres réguliers, terminés tantôt par un rhomboèdre très-aigu, tantôt par une pyramide à six faces.

Ce sel est trop déliquescent pour qu'on puisse mesurer les angles.

Sa formule est :

$$SbOFl^3 + NaFl + H^2O.$$

Le dosage de l'antimoine, du sodium, du fluor et de l'eau s'accordent très-bien avec la formule ci-dessus.

Fluantimoniate monosodique. — S'obtient en dissolvant le sel précédent dans l'acide fluorhydrique. Il se dépose par la concentration en cristaux qu'on pourrait d'abord croire cubiques, mais qui possèdent la double réfraction. Les angles n'ont pu être mesurés exactement, toutes les faces donnant des images multiples.

La composition de ce sel répond à la formule :

$$SbFl^5,NaFl.$$

Fluantimoniate monoammonique. — Cristaux aciculaires un peu déliquescents qui appartiennent à un prisme hexagonal terminé par un rhomboèdre dont l'angle est de 96° environ.

L'antimoine a été déterminé à l'état d'acide antimonieux SbO^5,SbO^3 en décomposant par l'acide sulfurique et calcinant. Le fluor a été déterminé par la méthode indiquée plus haut; comme la perte de poids éprouvée par la calcination avec la chaux vive correspond à l'ammoniaque calculée d'après la formule ci-dessous, on peut admettre que ce sel ne renferme pas d'eau de cristallisation.

Sa formule est :

$$SbFl^5,AzH^4Fl \ (1).$$

Fluantimoniate biammonique. — Ce sel s'obtient en ajoutant à la dissolution du sel précédent un excès de fluorure ammonique; par évaporation, on obtient des lames rectangulaires dérivant d'un prisme rhomboïdal droit, largement tronqué par des faces latérales *e*. La plupart des cristaux ne présentent habituellement, outre ces larges faces *e*, que les faces MM du prisme et la base P. On observe quelquefois, cependant, de petites faces très-minces entre P et *e* qui n'ont pu être dé-

(1)

		Calculé.	Trouvé.
Sb	122	40,03	48,80
AzH^4	18	7,09	7,61
6Fl	114	44,88	43,62
	254	100,00	100,03

terminées. Les cristaux sont peu déliquescents comme ceux du sel précédent.

On a déterminé simultanément l'eau et l'ammoniaque par la calcination avec la chaux vive ou avec la magnésie, puis on a fait un dosage direct de l'ammoniaque. L'antimoine a été dosé soit par calcination avec l'acide sulfurique, soit après précipitation à l'état de sulfure, après avoir éliminé le fluor à l'état de fluorure.

L'analyse correspond à la formule :

$$2(SbFl^5,2AzH^4Fl) + H^2O.$$

Fluarséniates.

L'existence de ces sels n'avait pas encore été signalée ; ils sont encore plus solubles que les fluantimoniates et plus difficiles à obtenir à l'état cristallisé. Les sels ammoniacaux ne s'obtiennent que sous forme de masse gommeuse, par l'évaporation. L'auteur se borne donc à décrire les sels de potasse ; ils suffisent pour établir l'existence et la constitution de ce nouveau genre de fluosels.

Les fluarséniates sont précipités par l'hydrogène sulfuré, mais avec lenteur ; au bout de deux jours, la précipitation n'est pas encore complète.

Le mode d'analyse est semblable à celui qui a été employé pour les fluantimoniates. On peut évaporer en présence de l'acide sulfurique sans perte d'arsenic, pourvu qu'on ne chauffe pas au rouge.

Les sels se conservent à l'état sec, mais leur dissolution laisse dégager de l'acide fluorhydrique et fournit ensuite par concentration des *fluoxyarséniates*.

Fluarséniate monopotassique. — On l'obtient en dissolvant l'arséniate de potasse dans un excès d'acide fluorhydrique ; il cristallise par la concentration de la liqueur. Les cristaux dérivent d'un prisme rhomboïdal droit ; ils présentent diverses modifications ; les angles ont pu être mesurés.

L'analyse conduit à la formule :

$$2(AsFl^5,KFl) + H^2O.$$

Par la chaleur le sel dégage de l'eau et de l'acide fluorhydrique.

Fluoxyarséniate monopotassique. — Ce sel se forme lorsqu'on a dissous l'arséniate de potasse dans une quantité insuffisante d'acide fluorhydrique. Il peut aussi résulter de l'action répétée de l'eau sur le sel précédent.

Les cristaux sont en lamelles rhomboïdales très-aiguës, dont il a été impossible de déterminer la forme.

L'analyse répond assez bien à la formule :

$$AsOFl^3,KFl + H^2O \ (1).$$

Chauffé dans un tube, il fond facilement et dégage d'abondantes vapeurs d'acide fluorhydrique.

Fluoxyarséniate bipotassique. — On l'obtient en ajoutant à la dissolution des sels précédents un excès de fluorure de potassium et d'acide fluorhydrique. Par la concentration, il se dépose en cristaux assez gros et éclatants qui se conservent assez bien à l'air. La forme est un prisme rhomboïdal droit basé. Souvent les arêtes latérales sont tronquées par des faces et les arêtes antérieures et postérieures par un prisme obtus; on rencontre aussi quelquefois de petites facettes terminales.

L'analyse répond à la formule :

$$AsFl^5,2KFl + H^2O.$$

Fluoxyarséniate bipotassique. — Obtenu en ajoutant du fluorure de potassium neutre à la dissolution du fluoxyarséniate monopotassique, ou en soumettant le sel précédent à des dissolutions et évaporations répétées qui en chassent une partie de l'acide chlorhydrique. Il forme des cristaux éclatants, distincts de tous les sels précédents, mais dont la forme n'a pu être déterminée; ces cristaux résultent de mâcles assez compliquées.

L'analyse répond à la formule :

$$As^2OFl^8,4KFl + 3H^2O.$$

Il faudrait peut-être le considérer comme un sel double :

$$AsOFl^3,2KFl + AsFl^5,2KFl + 3H^2O.$$

Sur quelques sulfocyanures de chrome, par **M. J. RŒSLER** (2).

Sulfocyanure de chrome et de potassium,

$$\left.\begin{matrix} Cy^{12} \\ \overset{VI}{Cr}K^6 \end{matrix}\right\} S^{12} + 8H^2O. \quad (3)$$

(1) $As = 75$; $K = 39$; $Fl = 19$; $O = 16$; $H = 1$.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 185. [Nouv. sér., t. LXV. Février 1867.

(3) $O = 16$; $S = 32$; $C = 12$; $\overset{VI}{Cr} = 105$; $Ba = 137$; $Pb = 207$.

Lorsqu'on mélange les solutions moyennement concentrées de 6 parties de sulfocyanure de potassium et de 5 part. d'alun de chrome, la couleur violette passe, peu à peu, au rouge vineux. La chaleur active la réaction ; on précipite les sulfates au moyen de l'alcool, on filtre et on évapore jusqu'à cristallisation ; on obtient ainsi le sulfocyanure de chrome et de potassium qu'on purifie en le faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool. Ce sel se présente sous forme de cristaux quadratiques très-foncés, presque noirs, qui, vus par transparence, paraissent d'un rouge de rubis. Ils ne s'altèrent pas à l'air ; soumis à la chaleur, ils deviennent foncés, mais prennent une belle couleur rouge pendant le refroidissement. A 110° ils perdent leur eau de cristallisation en devenant opaques ; à une température plus élevée ils se décomposent. 1 partie de sel exige 0,72 parties d'eau et 0,94 parties d'alcool pour se dissoudre.

La formation de ce sel est expliquée par la formule suivante :

$$12 \left.\begin{matrix} Cy \\ K \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} 4\overset{''}{SO^2} \\ \overset{VI}{CrK^2} \end{matrix}\right\} O^8 = \left.\begin{matrix} Cy^{12} \\ \overset{VI}{CrK^6} \end{matrix}\right\} S^{12} + 4 \left.\begin{matrix} \overset{''}{SO^2} \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Les carbonates alcalins ainsi que le sulfure d'ammonium n'altèrent pas, même à l'ébullition, la dissolution de sulfocyanure de chrome et de potassium. La solution étendue n'agit pas à froid ; à chaud il se précipite de l'oxyde de chrome. L'ammoniaque ne détruit la combinaison qu'après une ébullition prolongée.

L'acide chlorhydrique faible n'agit pas à froid ; à l'ébullition, il y a décomposition. Lorsqu'on ajoute à une dissolution concentrée de ce sel de l'acide chlorhydrique concentré, il se sépare du chlorure de potassium auquel est mêlée une poudre jaune renfermant beaucoup de soufre.

Cette matière pulvérulente paraît être de l'acide persulfocyanique. Lorsqu'on évapore le sel de potassium avec de l'acide chlorhydrique, il y a décomposition complète avec formation de chlorure de chrome et de chlorure de potassium. L'acide azotique, principalement l'acide fumant, oxyde facilement les combinaisons.

Le sulfocyanure de chrome et de potassium ne précipite ni les solutions des terres alcalines, ni celles de cadmium, de cobalt, de nickel, de zinc, de manganèse et de fer. Avec le sulfate de cuivre sa couleur rouge de vin passe au bleu violet. Au bout de quelque temps, il se dépose de l'oxydule de cuivre, qui se forme plus vite lorsqu'on chauffe.

Le chlorure de mercure au maximum détermine un précipité rouge volumineux, qui se rassemble par l'ébullition et se dissout peu dans

l'acide azotique. Les sels de mercure au minimum donnent un précipité jaune, passant au brun verdâtre; l'acide azotique oxyde se précipite en produisant le composé rouge signalé plus haut. Les sels d'étain produisent lentement un précipité blanc.

Sulfocyanure de chrome et d'ammonium,

$$\left.\begin{matrix}\overset{\text{vi}}{Cr}(AzH^4)^6 \\ Cy^{12}\end{matrix}\right\} S^{12} + 8H^2O.$$

Cette combinaison ressemble par ses propriétés chimiques et cristallographiques au sel précédent. Sa préparation est semblable.

Sulfocyanure de chrome et de sodium,

$$\left.\begin{matrix}Cy^{12} \\ \overset{\text{vi}}{Cr}Na^6\end{matrix}\right\} S^{12} + 16H^2O.$$

On prépare ce sel en dissolvant dans l'acide sulfurique l'oxyde de chrome obtenu par la précipitation de 8 part. d'alun de chrome, neutralisant avec du carbonate de soude, ajoutant 9 part. de sulfocyanure de sodium obtenu par l'évaporation d'un mélange de 8 part. de sulfocyanure d'ammonium et d'autant de carbonate de soude. On fait bouillir quelque temps. Pendant le refroidissement les sulfates se déposent; on ajoute de l'alcool qui dissout le sulfocyanure de chrome et de sodium. Celui-ci cristallise sous forme de feuilles minces d'une couleur plus claire que ne l'est celle des autres sulfocyanures de chrome. Il est déliquescent; dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique, il perd son eau de cristallisation et se résout en une poudre d'un rouge clair. A 110° l'eau de cristallisation s'en va, une altération plus profonde ne se manifeste qu'à une température plus élevée. Soumis à l'action des réactifs, il présente moins de stabilité que les sels précédemment décrits.

Sulfocyanure de chrome et de baryum,

$$\left.\begin{matrix}Cy^{12} \\ \overset{\text{vi}}{Cr}\overset{''}{Ba}^3\end{matrix}\right\} S^{12} + 16H^2O.$$

On obtient ce sel en dissolvant de l'oxyde de chrome dans l'acide chlorhydrique, évaporant jusqu'à chasser l'excès d'acide et décomposant par le sulfocyanure de baryum; on fait bouillir et on sépare du chlorure de baryum par cristallisation. Ce sulfocyanure cristallise en prismes courts à quatre pans d'un rouge de rubis foncé; il est déliquescent et efflorescent dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique.

Le sel de baryum décomposé par les sulfates, fournit les autres sels. Avec le sulfate de zinc il se forme, pendant l'évaporation, du sulfocyanure de zinc et du sulfocyanure de chrome qui a été décrit par M. Clasen (1).

Sulfocyanure de chrome et d'argent,

$$\left.\begin{matrix} Cy^{12} \\ \overset{\text{VI}}{Cr}Ag^{6} \end{matrix}\right\} S^{12}.$$

Ce sel est un précipité brun renfermant de l'eau qui, à 100°, est chassée; le composé devient alors d'un rouge pâle; il n'est pas altéré par la lumière. L'acide azotique concentré ne l'attaque pas, l'acide fumant l'oxyde lentement et incomplétement, l'ammoniaque ne le dissout pas, le cyanure de potassium donne une solution d'un rouge cerise foncé. Mis en suspension dans l'eau, il est décomposé par la soude caustique et l'hydrogène sulfuré.

Sulfocyanure de chrome et de plomb,

$$\left.\begin{matrix} Cy^{12} \\ \overset{\text{VI}}{Cr}\overset{''}{Pb}{}^{3} \end{matrix}\right\} S^{12} + 4\left.\begin{matrix} \overset{''}{Pb} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{2} + 8H^{2}O.$$

L'acétate de plomb détermine dans le sulfocyanure de chrome et de potassium un précipité d'un beau rose; au bout de quelque temps, ce dépôt passe au jaune. Ce composé ne perd pas toute son eau à 90° centigr., mais au delà de cette température il se décompose déjà; aussi son analyse présente-t-elle des difficultés à cause de cette circonstance.

Lorsqu'on lave ce précipité rouge avec de l'eau froide, il devient aune et il se dissout du sulfocyanure de plomb; si on continue le lavage jusqu'à ce que l'eau ne se charge plus de plomb, le sel obtenu possède, après sa dessiccation, une couleur d'un jaune orangé et sa composition est exprimée par la formule :

$$\left.\begin{matrix} Cy^{10} \\ \overset{\text{VI}}{Cr}\overset{''}{Pb}{}^{2} \end{matrix}\right\} S^{10} + 4\left.\begin{matrix} \overset{''}{Pb} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{2} + 5H^{2}O.$$

L'eau froide enlève par conséquent au sel rouge 1 atome de sulfocyanure de plomb et la réaction trouve son expression dans l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} Cy^{12} \\ \overset{\text{VI}}{Cr}\overset{''}{Pb}{}^{3} \end{matrix}\right\} S^{12} + 4\left.\begin{matrix} \overset{''}{Pb} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{2} = \left(\left.\begin{matrix} Cy^{10} \\ \overset{\text{VI}}{Cr}\overset{''}{Pb}{}^{2} \end{matrix}\right\} S^{10} + 4\left.\begin{matrix} \overset{''}{Pb} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{2}\right) + \left.\begin{matrix} Cy^{2} \\ \overset{''}{Pb} \end{matrix}\right\} S^{2}.$$

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv sér., t. VI, p. 200 (1866).

Lorsqu'on fait bouillir le sel jaune avec de l'eau, la décomposition suivante a lieu :

$$\left.\begin{matrix}Cy^{10}\\ \overset{vi}{Cr}\overset{''}{Pb^2}\end{matrix}\right\}S^{10} + 4\left.\begin{matrix}\overset{''}{Pb}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 = 5\left.\begin{matrix}Cy^2\\ \overset{''}{Pb}\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}\overset{vi}{Cr}\\ H^6\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}\overset{''}{Pb}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

Le sulfocyanure de chrome et de plomb, mis en digestion avec de la potasse caustique, se décompose; le potassium se substitue au plomb qui entre en dissolution à l'état d'oxyde de plomb. Si l'on met le sel de plomb en suspension dans l'eau et qu'on y fasse passer un courant d'hydrogène sulfuré, l'hydrogène remplace le plomb qui est transformé en sulfure.

Acide chromosulfocyanique. — Lorsqu'on décompose le sel de plomb ou le sel d'argent par l'hydrogène sulfuré et qu'on filtre, on obtient un liquide acide d'un rouge de vin foncé qui renferme sans doute l'acide chromosulfocyanique. On n'a pu l'isoler, car pendaut l'évaporation il se décompose en acide sulfocyanique et en

$$\left.\begin{matrix}Cy^6\\ \overset{vi}{Cr}\end{matrix}\right\}S^6,$$

composé déjà décrit par M. Clasen dans son mémoire précité. Le sel de potasse, décomposé par l'acide hydrofluosilicique et le sel de baryum décomposé par l'acide sulfurique n'ont pas donné d'autres résultats. L'acide chromosulfocyanhydrique ne peut être employé à la préparation des sels; les alcalis caustiques ou carbonatés y déterminent un précipité d'oxyde de chrome.

On peut faire usage indifféremment de la modification violette ou de la modification verte des sels de chrome pour la préparation des sels précédemment décrits.

Il ne saurait être décidé dès à présent si les composés renferment un radical métallique ou s'ils sont simplement des sulfocyanures doubles. Toutefois l'instabilité du composé de zinc et de celui d'hydrogène semble plaider en faveur de la dernière hypothèse.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur quelques minéraux qui accompagnent la cryolite, par M. HAGEMANN (1).

L'auteur a découvert, accompagnant des échantillons de cryolite, deux minéraux qu'il nomme *Pachnolite dimétrique* et *Arksutite*. Le premier se rapproche de la pachnolite décrite par M. Knofs ; il se présente en prismes ou en pyramides quadrangulaires, clivables parallèlement à la base, d'un blanc légèrement rougeâtre et très-brillants, d'une densité de 2,74 à 2,76 ; il possède la dureté de la cryolite. Il est facilement attaqué par l'acide sulfurique. Il renferme 2 p. $^0/_0$ de silice que l'auteur considère comme étrangère au minéral lui-même auquel il assigne la formule :

$$Al^2Fl^3 + 2(^2/_3\,Ca + {}^1/_3\,Na)Fl + 2HO.$$

L'*arksutite* est grenue, blanche et cristalline, très-brillante; elle possède un clivage facile; même dureté que la cryolite. Densité = 3,03 à 3,175. Fusible au rouge sombre, sans perte d'eau. Elle renferme :

Fluor	51,03
Aluminium	17,87
Sodium	23,00
Calcium	7,01
Traces d'eau	0,57
Partie insoluble	0,74

Ce qui correspond à la formule $2(Ca,Na)Fl + Al^2Fl^3$.

Ces deux minéraux résultent probablement d'une décomposition de la cryolite. Ils provenaient de l'Arksut-Fjord, dans le Groënland méridional.

Sur la présence de la columbite dans le wolfram, par M. PHIPSON (2).

L'auteur a reconnu la présence de la columbite (niobate de manganèse et de fer) dans un échantillon de wolfram d'Auvergne. Voici comment on opère :

On pulvérise finement 15 à 20 grammes de wolfram et on les traite par l'eau régale à chaud. Lorsque l'attaque a été aussi complète que possible, on sépare l'acide tungstique du résidu par l'ammoniaque et

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 382 (1867), n° 14.

(2) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 419 (1867).

on soumet ce résidu à de nouveaux traitements à l'eau régale jusqu'à épuisement de l'acide tungstique. Le résidu noir qu'on obtient alors consiste presque entièrement en columbite ou niobite mêlée à quelques grains de quartz.

Il n'est pas sans intérêt de rappeler qu'autrefois M. Gustave Rose a reconnu que la columbite et le wolfram sont isomorphes.

Sur la reproduction de la mimétèse et de quelques chlorarséniates par M. G. LECHARTIER (1).

L'auteur a préparé ces corps par le procédé général que l'on doit à MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron. Il lui a été possible de substituer dans l'apatite arséniée de chaux, et dans la wagnérite arséniée de magnésie une certaine quantité de fluor à une proportion équivalente de chlore.

Ces sels se partagent en deux groupes identiques à ceux des chlorophosphates. La forme cristalline du premier groupe est celle de l'apatite, c'est-à-dire le prisme hexagonal. La forme du second est celle de la wagnérite, le prisme rhomboïdal droit.

Apatite arséniée de chaux	$3(AsO^5,3CaO)\,ClCa$ $2(AsO^5,3CaO)\begin{cases}ClCa\\FlCa\end{cases}$
— — de plomb (mimétèse)	$3(AsO^5,3PbO)ClPb$
— — de strontiane	$3(AsO^5,3StO)ClSt$
— — de baryte	$3(AsO^5,3BaO)ClBa$.

Wagnérites arséniées :

Wagnérite arséniée de chaux	$AsO^5,3CaO,ClCa$
— — de magnésie	$AsO^5,3MgO,\ ClMg$ $AsO^5,3MgO,\begin{cases}ClMg\\FlMg\end{cases}$
— — de manganèse	$AsO^5,3MnO,ClMn$.

Dans ces composés, comme dans les carbonates et les chlorophosphates, la chaux sert de lien entre les groupes arragonitique et spathique; mais tout chlorarséniate de chaux dans lequel il entre du fluor prend toujours la forme et la composition de l'apatite.

La magnésie, malgré la présence du fluor, conserve à la combinaison la forme de la wagnérite.

Densité de l'apatite arséniée	de chaux	3,55
— de la wagnérite	de magnésie	3,45
— de l'apatite	de plomb	3,73

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 172 (1867).

Les arséniates se dissolvent, au rouge, dans les chlorures de même base, et se combinent à une portion de ces chlorures pour donner naissance à des chlorarséniates qui cristallisent dans la matière fondue au moment de sa solidification.

La fusion s'opère dans un creuset en porcelaine enfermé dans un creuset en terre; après le refroidissement, on place le creuset dans l'eau qui dissout le chlorure excédant et met en liberté les cristaux.

Tous ces chlorarséniates sont solubles dans l'acide azotique étendu; on dose le chlore à l'état de chlorure d'argent.

La seule différence dans les circonstances de production des chlorarséniates et des chlorophosphates est relative à l'apatite et à la wagnérite de chaux. Lorsqu'on fond du phosphate de chaux et du chlorure de calcium sans mélange de fluorure, on obtient de l'apatite mélangée à de la wagnérite. Par la fusion de l'arséniate de chaux et du chlorure de calcium, l'auteur a pu obtenir isolément soit des cristaux d'apatite, soit des cristaux de wagnérite arséniée. A une température peu élevée, il ne se produit que des cristaux d'apatite; à une température plus basse, peu supérieure à la fusion du chlorure de calcium, il ne se forme que de la wagnérite; à une température intermédiaire, on obtient un mélange des deux espèces de cristaux.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Préparation de l'hydrogène sulfuré en dissolution, par M. LEPAGE (1).

L'auteur recommande d'employer, pour préparer les solutions d'hydrogène sulfuré, non pas de l'eau, mais de la glycérine faible (1 part. de glycérine et 1 part. d'eau). Une semblable solution, saturée d'hydrogène sulfuré, présente sur la solution aqueuse l'avantage considérable de se conserver inaltérée pendant plus d'un an; elle peut servir dans tous les cas où la solution ordinaire est employée.

Comparativement à la solution aqueuse, elle renferme 66 p. de gaz la solution aqueuse en renfermant 100.

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXV, p. 84.

Méthode d'analyse qualitative indépendante de l'emploi de l'hydrogène sulfuré et du sulfure d'ammonium, par **M. ZETTNOW** (1).

L'auteur commence par précipiter le plomb, l'argent et le *mercurosum* par l'acide chlorhydrique, et opère, à la manière ordinaire, la séparation de ces chlorures; puis il ajoute de l'acide sulfurique à la liqueur filtrée, de manière à précipiter le reste du plomb, la chaux (en partie), la strontiane et la baryte; le précipité des sulfates étant lavé à l'eau, lui cède le sulfate de chaux; la petite quantité de sulfate de plomb peut être enlevée par une solution de tartrate d'ammoniaque; quant aux sulfates de baryte et de strontiane, on en effectue la séparation par les méthodes ordinaires. On précipite ensuite un quart environ de la liqueur filtrée par l'hydrate de baryte, en faisant bouillir, ce qui permet de reconnaître la présence de l'ammoniaque; précipitant ensuite l'excès de baryte par le carbonate d'ammoniaque, évaporant la liqueur filtrée et calcinant le résidu, on recherche dans ce dernier la présente de la potasse et de la soude.

Le reste de la liqueur séparée des sulfates étant introduit dans un ballon muni d'un tube de dégagement effilé à son extrémité, est ensuite traité par le zinc; il se dégage de l'hydrogène dans lequel on peut facilement reconnaître la présence de l'arsenic et de l'antimoine. En même temps, le zinc opère la précipitation de l'étain, de l'antimoine, du mercure, du cuivre, du cadmium et du bismuth à l'état métallique; cette précipitation est beaucoup facilitée lorsque l'on ajoute une lame de platine au zinc. Les métaux ainsi précipités sont attaqués, après avoir été bien lavés, par l'acide azotique. Tous se dissolvent, à l'exception de l'étain et de l'antimoine, qui se transforment en acides stannique et antimonique faciles à reconnaître. Une portion de la solution des azotates sert à reconnaître la présence du mercure, par le chlorure stanneux; le reste de la solution est porté à l'ébullition avec de la soude; le précipité étant lavé, puis arrosé d'ammoniaque et de sel ammoniac, se dissout en totalité, sauf l'hydrate de bismuth; la liqueur ammoniacale renferme le cuivre et le cadmium qu'il est facile de caractériser, le premier par le cyanure jaune, le second par un excès d'hydrate de soude.

La solution d'où se sont déposés les métaux précipités par le zinc, est oxydée par l'acide azotique; on y reconnaît le fer en en traitant une

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXX, p. 324. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 442.

partie par le sulfocyanure de potassium; on neutralise l'autre portion par de l'ammoniaque et on l'agite avec du carbonate de baryte qui en précipite les hydrates de chrome et d'alumine; on fait bouillir ce précipité avec de la soude en même temps qu'on ajoute un peu de permanganate de potasse pour oxyder l'hydrate de chrome, et l'on reconnaît, dans la liqueur filtrée, la présence du chrome et de l'alumine. (Si la liqueur renferme de l'acide phosphorique ou de l'acide borique, l'auteur ajoute du chlorure ferrique avant de précipiter par le carbonate de baryte.)

La solution séparée du carbonate de baryte, étant traitée par l'acide sulfurique pour éliminer la baryte dissoute, est additionnée de carbonate d'ammoniaque qui précipite le manganèse et ce qui a pu rester de chaux; la liqueur filtrée retient encore du magnésium, du nickel et du cobalt. On se débarrasse de la magnésie par le phosphate de soude; on évapore à sec, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique et l'on cherche le cobalt par l'azotate de potasse et l'acide acétique, puis le nickel par la soude, après la séparation du cobalt.

Enfin, pour rechercher le zinc, l'auteur fait bouillir avec de la soude la liqueur séparée des chlorures et des sulfates; après filtration, il traite par le carbonate et le chlorure d'ammonium jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque; il filtre alors de nouveau et recherche le zinc par l'addition du ferricyanure de potassium.

Sur un nouveau réactif très-sensible des alcalis et des terres alcalines, par M. BOETTGER (1).

L'extrait alcoolique des feuilles fraîches de la plante d'ornement, connue sous le nom de *Coleus Verschaffelti*, possède la propriété de verdir sous l'influence des alcalis. Pour préparer ce réactif, on agite les feuilles fraîches avec de l'alcool absolu additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique, on laisse digérer pendant 24 heures et l'on imprègne des bandes de papier de cette teinture qui leur communique une belle coloration rouge. Ce réactif n'est pas influencé par l'acide carbonique, de sorte qu'il décèle la présence des carbonates terreux dans les eaux; sa sensibilité est très-grande; lorsque l'on présente une de ces feuilles de papier à un jet de gaz de l'éclairage, on le voit bientôt verdir par suite de la présence de l'ammoniaque.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 290 (1867), n° 13.

Action du plomb sur l'eau distillée, par M. BOETTGER (1).

Le plomb métallique est, comme on sait, attaqué et dissous par l'eau distillée. L'auteur attribue cette action à la présence de traces de carbonate d'ammoniaque qui existent presque toujours dans l'eau distillée. Agitées avec diverses eaux distillées, des feuilles de plomb pur sont rapidement attaquées, tandis que si l'eau a été maintenue pendant une heure à une vive ébullition ou distillée avec quelques gouttes d'acide sulfurique, le plomb n'est pas attaqué. Il est à remarquer que, pour ces essais, il faut employer du plomb pur. Une petite quantité d'étain protége le plomb contre cette attaque en raison de sa nature électropositive à l'égard du plomb.

Sur le dosage volumétrique du fer par le chlorure cuivreux, par MM. HOCH et CLEMM (2).

M. Winckler a fait connaître une méthode de dosage du fer fondée sur l'action réductrice qu'exerce le chlorure cuivreux sur les sels ferriques; le sel ferrique ayant été additionné de sulfocyanure de potassium, la coloration rouge ne disparaît par le chlorure cuivreux que lorsque tout le sel ferrique est réduit; en même temps le chlorure cuivreux que l'on ajoute se trouble. Les auteurs ont soumis ce procédé à une vérification. Les deux phénomènes qui indiquent la fin de la réaction, la décoloration et le trouble, ne sont pas toujours simultanés. Si l'on ne s'arrête que lorsque le trouble se produit, les résultats ne sont comparables que si l'on opère avec des solutions de même concentration; plus elles sont étendues ou moins il y a de sulfocyanure, plus il faut ajouter de chlorure cuivreux. La décoloration n'est pas non plus un indice assez constant; elle se produit généralement avant que la liqueur ne se trouble, quelquefois pourtant elle n'a lieu qu'après.

Lorsque l'on ajoute du chlorure *cuivrique* à une solution d'un sel ferrique coloré en rouge, la coloration pâlit, et si l'on en ajoute beaucoup, elle peut passer au vert, circonstance qui doit évidemment influencer le titrage.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 296 (1867), n° 13.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. V, p. 325. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 442.

Séparation qualitative du fer, de l'alumine et du chrome,
par M. S. BARFF (1).

La méthode ordinaire, consistant à oxyder le mélange d'oxydes par leur fusion avec du nitre et de la soude, ne donne que des résultats incertains; l'auteur préfère opérer cette oxydation en dissolvant les oxydes, convenablement lavés et desséchés, dans l'acide azotique concentré, en ajoutant de temps à autre du chlorate de potasse à la solution maintenue en ébullition, jusqu'à ce que l'oxydation soit achevée, ce qui a lieu, en général, au bout de 5 minutes. La présence de l'eau entrave l'oxydation. Tout l'oxyde de chrome se trouve ainsi converti en acide chromique. En traitant ensuite par la potasse, on précipite les oxydes de fer et de manganèse, et l'on peut, dans la liqueur filtrée renfermant l'alumine et le chromate de potasse, précipiter ce dernier par l'azotate de baryte.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la combinaison de l'éthylène avec le chlorure de platine,
par M. BIRNBAUM (2).

Cette combinaison, découverte autrefois par Zeise et étudiée plus récemment par MM. Griess et Martius, se forme par l'action de l'alcool sur le bichlorure de platine; la chaleur la décompose en produisant du chlorure platineux et de l'éthylène.

L'auteur a cherché à la produire synthétiquement pour y démontrer la présence de l'éthylène tout formé. Du chlorure platineux, obtenu en chauffant à 230° le chlorure platinique, fut dissous dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, puis soumis à l'action d'un courant d'éthylène; pour faciliter l'absorption de ce gaz, la solution fut distribuée dans une série de fioles dont la dernière était surmontée d'un tube en S renfermant une colonne de mercure, de manière que le gaz supportait une pression de 15 centimètres environ. Après plusieurs jours, la solution, qui avait d'abord une coloration d'un rouge-vineux,

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 412.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 388.

était devenue brune. Après quelque temps de repos, il se sépara une poudre noire très-ténue, probablement du platine réduit; une portion de la liqueur filtrée, soumise à l'évaporation, laissa une masse brune, gommeuse et déliquescente qui brûlait, sur une lame de platine, avec une flamme fuligineuse, en laissant un résidu de platine métallique. Pour constater l'identité de cette combinaison avec celle de Zeise, l'auteur a ajouté du chlorure de potassium à la solution et a obtenu ainsi une bouillie cristalline d'un jaune rougeâtre soluble dans l'eau. Cette solution aqueuse, soumise à l'évaporation, donne d'abord des aiguilles rouges de chlorure platinosopotassique, puis des cristaux jaunes tout à fait semblables à ceux décrits par Zeise et qui renferment :

$$C^2H^4PtCl^2,KCl + H^2O \text{ (1)}.$$

La solution de ce sel donne par l'ammoniaque un précipité floconneux jaune; portée à l'ébullition, elle donne du platine métallique.

Le chlorure platineux $PtCl^2$ est une combinaison non saturée; traité par C^2H^4 diatomique, il s'y combine et le composé formé peut donner un sel double avec le chlorure de platine. Dans le chlorure platinosopotassique K^2PtCl^4, on peut supposer que deux atomicités du platine sont saturées par KCl et que le groupe $PtCl^2KCl$ est uni à une autre molécule KCl à l'état de sel double; ce qui tend à le prouver, c'est que cette combinaison ne peut pas s'unir à l'éthylène, c'est-à-dire que les affinités du platine sont satisfaites.

Quant à la formation de cette combinaison éthylénique par l'alcool et le bichlorure de platine, elle a lieu très-probablement suivant l'équation :

$$PtCl^4 + 2C^2H^6O = C^2H^4,PtCl^2 + C^2H^4O + H^2O + 2HCl.$$

Zeise avait déjà mentionné l'odeur de l'aldéhyde dans cette réaction; l'auteur a constaté sa formation d'une manière certaine. La mise en liberté de platine métallique est due à une action secondaire et il ne faut pas s'en étonner quand on songe à la puissance de réduction de l'aldéhyde.

Il était intéressant de voir si les homologues de l'éthylène pouvaient aussi se combiner au chlorure platineux.

L'auteur est parvenu à obtenir une combinaison semblable avec l'amylène, laquelle renferme :

$$C^5H^{10}PtCl^2,KCl + H^2O;$$

il poursuit l'étude de ces combinaisons.

(1) ($Pt = 197,4$).

Sur le chlorure de diamylène chloré, par M. A. BAUER (1).

Le diamylène est décomposé très-vivement, avec production d'acide chlorhydrique, lorsqu'on le traite par le chlore. Si l'on opère à — 17°, le diamylène se colore, mais il ne se forme que fort peu d'acide chlorhydrique; la réaction a été continuée en opérant à 11° jusqu'à ce que le chlore ne fût plus absorbé, puis au bain d'huile, à 140°. Il arrive alors un moment où la liqueur, d'abord très-foncée, se décolore subitement. Lavée à l'eau alcaline, puis soumise à la distillation, elle donne un produit bouillant à 240 ou 250° qui est le *chlorure de diamylène chloré* $\text{C}^{10}H^{19}Cl,Cl^2$. Sa densité à 0° est égale à 1,1638; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé dans des tubes scellés avec de la potasse alcoolique, il donne du chlorure de potassium et un liquide d'une odeur agréable, dont la composition se rapproche beaucoup de $\text{C}^{10}H^{17}Cl$ et qui peut être envisagé comme du *rutylène chloré*; il se forme d'après l'équation :

$$\text{C}^{10}H^{19}Cl,Cl^2 + 2KH\text{O} = \text{C}^{10}H^{17}Cl + 2KCl + 2H^2\text{O}.$$

Par une action prolongée de la potasse alcoolique sur ce corps, il se sépare encore du chlorure de potassium, de sorte qu'on peut s'attendre à obtenir finalement un hydrocarbure de la forme $\text{C}^{10}H^{16}$. Le diamylène avait été obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'amylène.

Sur la formation directe du stilbène par l'essence d'amandes amères, par M. GREVILLE-WILLIAMS (2).

Le stilbène peut s'obtenir par l'action du sodium sur l'hydrure de benzoïle :

$$2\text{C}^7H^6\text{O} + 4Na = \text{C}^{14}H^{12} + 2Na^2\text{O},$$

mais il se forme en même temps des produits secondaires. Pour préparer ainsi le stilbène, l'auteur a traité l'essence du commerce par son équivalent de sodium, puis il a distillé le mélange et traité de nouveau par le sodium le produit distillé. A la distillation fractionnée, il passe des hydrocarbures au-dessous de 200°, entre autres de la benzine; la portion passant entre 200 et 244° ne donne pas de produit cristallisé; entre 244 et 265° il passe un produit qui se solidifie presque entièrement par le refroidissement; et au-dessus de 265° il ne passe que

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 393.

(2) *Chemical New's* (1867), p. 244. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 432.

du stilbène brut. Celui-ci a été dissous dans la benzine bouillante qui par le refroidissement fournit de beaux prismes incolores, fusibles à 113°, et les eaux-mères donnent une seconde cristallisation d'un produit fusible à 116° ; c'est cette portion qui présente la composition du stilbène $C^{14}H^{12}$. Chauffé pendant quelques heures à 100°, le stilbène acquiert un point de fusion qui s'élève de 116° à 120°.

Sur les produits de l'action des agents oxydants sur la naphtaline,
par M. F. LOSSEN (1).

1° *Action du permanganate de potasse.* — Lorsqu'on ajoute de la naphtaline à une solution bouillante, concentrée ou étendue, de permanganate de potasse, celle-ci se décolore. La naphtaline qui surnage est de la naphtaline pure, et la solution, devenue alcaline, renferme de l'acide phtalique ; elle fait, en outre, effervescence avec les acides. Une partie du carbonate de potasse qui existe dans la liqueur paraît provenir de l'oxydation de l'acide phtalique lui-même.

2° *Action du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique.* — Laurent avait obtenu par cette action un acide qu'il a nommé acide *naphtésique*, mais qui, d'après les recherches de l'auteur, n'est autre chose que de l'acide phtalique ; il a fait connaître, en même temps, une substance rouge, le *carminaphte* $C^9H^4O^4$. On l'obtient en traitant la naphtaline oxydée par l'acide chromique ou par une solution alcaline ; il se précipite ensuite de cette dernière solution, par l'addition d'un acide, en flocons rouges dont la nuance varie d'une opération à l'autre et dépend du temps pendant lequel la solution alcaline, très-avide d'oxygène, est restée exposée à l'air. Ce composé n'est donc pas un produit d'oxydation directe de la naphtaline. Lorsqu'on reprend par l'alcool le résidu de naphtaline oxydée, et qu'on évapore, il reste de la naphtaline et une matière résineuse d'un jaune brunâtre qui ne change de couleur que lorsqu'on la traite par un alcali. Lorsqu'on agite avec de l'éther la liqueur qui tient les flocons rouges en suspension, ceux-ci s'oxydent ; la solution éthérée étant évaporée, laisse un résidu formé de croûtes d'un jaune brunâtre solubles dans l'alcool, et des croûtes d'un corps cramoisi insolubles dans l'alcool. Ce corps, qui ne présente aucun caractère de pureté, est très-altérable ; il paraît se transformer finalement dans le composé jaune. Ce dernier, qui se forme en plus grande quantité dans d'autres circonstances, sera étudié plus loin ; c'est un acide faible.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 419.

Le bioxyde de plomb agit comme le bichromate de potasse sur la naphtaline.

3° *Action du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.* — La naphtaline est attaquée énergiquement à chaud par le peroxyde de manganèse en présence de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau ; il se dégage beaucoup d'acide carbonique et la naphtaline fondue se colore fortement en jaune-rouge foncé en devenant pâteuse. Lorsqu'on étend alors d'eau, on obtient une masse résineuse brune, cassante et une solution qui, outre le sulfate de manganèse, renferme de l'acide phtalique. Si l'on épuise la masse résineuse par l'alcool bouillant, on obtient une solution fortement colorée d'où se séparent par le refroidissement des gouttes oléagineuses rouges ; on décante le liquide lorsqu'il commence à se déposer des mamelons cristallins jaunes. Pour purifier ceux-ci, on traite leur solution alcoolique bouillante par le noir animal ; on obtient ainsi des lamelles jaunâtres nacrées qui ne deviennent incolores que par sublimation ; elles sont très-solubles dans l'éther, d'où elles se déposent confusément. Lorsqu'on fait cristalliser ce corps par refroidissement lent d'une solution éthéro-alcoolique, il se dépose en octaèdres réguliers bien formés. Ce composé renferme $C^{20}H^{14}$; c'est du *dinaphtyle* dont la formation a lieu suivant l'équation :

$$2\left\{\begin{matrix} C^{10}H^{7} \\ H \end{matrix}\right\} + O = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{7} \\ C^{10}H^{7} \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O.$$

Le dinaphtyle fond à 154° et bout à une température supérieure au point d'ébullition du mercure, mais se volatilise entièrement.

Dibromodinaphtyle $C^{20}H^{12}Br^{2}$. — Le dinaphtyle absorbe très-facilement les vapeurs de brome ; le mieux est de mettre les deux corps en proportions convenables sous une cloche. Lorsque les vapeurs de brome ont disparu, on reprend le composé par l'alcool dans lequel le corps bromé est à peu près insoluble ; on obtient ainsi une poudre blanche soluble dans la benzine bouillante qui l'abandonne en beaux prismes monocliniques, incolores et très-réfringents. Le dibromodinaphtyle est volatil sans décomposition, fusible à 115°, assez peu soluble dans l'éther, très-soluble dans le sulfure de carbone.

C'est un composé d'une stabilité remarquable ; traité à 180°, en tubes scellés, par la potasse alcoolique, le cyanure de potassium, l'acétate de potasse ou l'acétate d'argent, il reste complétement inaltéré. L'acide azotique fumant le dissout en le transformant en un dérivé nitré qui se précipite lorsqu'on ajoute de l'eau.

Dinaphtyle hexabromé $C^{20}H^8Br^6$. — Lorsqu'on traite le dinaphtyle par un excès de brome, il s'établit une réaction très-énergique accompagnée de vapeurs abondantes d'acide bromhydrique. En reprenant le produit de la réaction par du sulfure de carbone, enlevant l'excès de brome et l'acide bromhydrique par la soude et laissant évaporer, on obtient une masse résineuse jaune, soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool qui précipite le produit bromé de sa solution éthérée à l'état de poudre jaune. On peut facilement remplacer dans ce composé le brome par l'hydrogène, à l'aide de l'amalgame de sodium; on peut ainsi régénérer du dinaphtyle pur.

Dinaphtyle hexachloré $C^{20}H^8Cl^6$. — Le chlore agit très-énergiquement sur le dinaphtyle; l'auteur n'a pas pu obtenir le dérivé bichloré; le produit final est hexachloré. On l'obtient en traitant par le chlore, jusqu'à refus, une solution de dinaphtyle dans le sulfure de carbone, et on le purifie comme le dérivé hexabromé. C'est un produit résineux fusible. L'hydrogène naissant le transforme facilement en dinaphtyle pur.

Tétranitrodinaphtyle $C^{20}H^{10}(AzO^2)^4$. — On l'obtient en ajoutant, par petites portions, du dinaphtyle à de l'acide azotique fumant et précipitant par l'eau; on le purifie en le dissolvant dans l'alcool bouillant d'où il se dépose par le refroidissement à l'état d'une poudre d'un jaune-orangé, d'un aspect résineux sous le microscope. Il est fusible et détone en laissant un résidu de charbon.

Ce composé nitré donne par réduction une base très-altérable, ainsi que ses sels, dont le caractère principal est de donner une belle coloration bleue ou violette avec le bichromate de potasse. L'acide azotique le colore en rouge qui passe bientôt au jaune.

Dans la préparation du dinaphtyle, il se produit en même temps un composé brun, qui est le même que celui qui résulte de l'oxydation de la naphtaline par le bichromate de potasse. Pour obtenir ce composé, on épuise par la potasse le produit résineux obtenu par l'action du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique; on obtient ainsi une liqueur brune qui, séparée du résidu insoluble (dinaphtyle et probablement un polymère dont il sera question plus loin), donne avec les acides un précipité floconneux. Pour le purifier, on le redissout dans la potasse et on le précipite par l'acétate de plomb. Le précipité plombique, étant traité par l'hydrogène sulfuré, donne un précipité de sulfure de plomb mélangé du produit d'oxydation que l'on enlève facilement par l'alcool bouillant; enfin on reprend le résidu de la solution alcoolique évaporée par l'éther qui abandonne le produit à

l'état d'une masse résineuse, d'un brun-clair, cassante et transparente, tout à fait incristallisable. Ce produit est un acide formant avec les alcalis des sels très-solubles dans l'eau et dans l'alcool et également incristallisables; les solutions de ces sels sont très-colorées; traitées par l'amalgame de sodium elles sont réduites, deviennent incolores et donnent, lorsqu'on les sature par un acide, des flocons blancs; mais, par l'exposition à l'air, la solution ainsi décolorée se colore rapidement de nouveau. Les solutions métalliques donnent avec les solutions alcaline ou alcoolique de cet acide des précipités floconneux amorphes et colorés. L'acide libre fond à 110° et se décompose à une température plus élevée. Sa composition correspond à la formule :

$$C^{20}H^{14}O^{4}.$$

La combinaison argentique renferme

$$C^{20}H^{12}O^{4}Ag^{2};$$

le composé plombique

$$C^{20}H^{11}Pb^{3}O^{4} \text{ ou } C^{20}H^{12}Pb^{2}O^{4},$$

suivant que la précipitation a été faite par l'acétate neutre de plomb ou par cet acétate en présence d'acide acétique libre.

Pensant que cet acide était un produit d'oxydation du dinaphtyle, l'auteur a essayé d'oxyder ce composé, mais il n'a obtenu ainsi que de l'acide phtalique.

L'auteur signale encore un autre corps que l'on obtient en traitan la solution éthérée de la masse résineuse qui accompagne le dinaphtyle, par l'ammoniaque aqueuse et en agitant à l'air la couche éthérée que l'on a décantée; il s'y produit ainsi un précipité floconneux vert, amorphe, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, très-soluble dans le sulfure de carbone, qu'il colore en vert foncé. Ce composé est azoté. Traité par une solution alcaline de glucose dans l'alcool, telle qu'on l'emploie pour réduire l'indigo, ce corps se dissout en se décolorant, mais la solution, agitée à l'air, se colore de nouveau en laissant déposer des flocons verts.

L'auteur a préparé le dinaphtyle par l'action du sodium sur la naphtaline monobromée, pour le comparer au dinaphtyle obtenu par oxydation. On l'obtient facilement en dissolvant la naphtaline bromée

$$C^{10}H^{7}Br$$

dans la benzine, et traitant cette solution par le sodium, à l'ébullition ; le sodium se recouvre d'une croûte brune, et la solution dans la benzine étant soumise à l'ébullition, laisse un résidu de dinaphtyle

mélangé d'un peu de naphtaline. La quantité de dinaphtyle ainsi obtenue est très-faible, ce qui s'explique par la nature du dépôt brun qui se forme sur le sodium. Ce dépôt, traité par l'alcool absolu pour lui enlever le sodium, laisse un résidu insoluble dans l'alcool et dans l'éther et soluble dans le sulfure de carbone. Ce corps, convenablement purifié, a la composition du dinaphtyle $\text{G}^{20}H^{14}$ et en est probablement un polymère. Lorsqu'on opère avec la naphtaline chlorée, le résultat est le même, et il se forme même moins de dinaphtyle qu'avec la naphtaline bromée.

Sur la synthèse des carbures d'hydrogène de la série benzoïque, par MM. C. BIGOT et R. FITTIG (1).

Amyle-phényle (2). — Ce composé bout à 193° et non à 195°, comme il avait été indiqué dans un travail précédent.

Lorsqu'on fait réagir 1 molécule de brome sur l'amyle-benzine, il se forme un liquide dans lequel se déposent peu à peu des cristaux isolés de tribromamyle-phényle $C^{11}H^{16},Br^3$ (3). Pour obtenir ce dernier régulièrement, on ajoute 2 molécules de brome à de l'amyle-benzine bien refroidie; lorsque la réaction s'est arrêtée, on chauffe à 100° en vase clos, jusqu'à ce qu'il y ait décoloration. Pendant le refroidissement, le tube se remplit d'une masse cristalline que l'on purifie par des lavages à l'eau et à la soude et par des cristallisations dans l'alcool. La tribromamyle-benzine cristallise en belles aiguilles incolores, soyeuses, peu solubles dans l'alcool à froid, mais solubles à chaud. Elle fond à 140° centigr. et se décompose déjà à quelques degrés au-dessus. La formation de ce composé est surprenante, car on n'emploie que 2 molécules de brome. Il semble que le carbure ait une grande tendance à former ce composé. Les eaux-mères alcooliques qui ont laissé déposer des cristaux renferment encore une huile dense ne se solidifiant pas; les auteurs pensent que c'est de l'amyle-phényle monobromé.

L'amyle-phényle mononitré, obtenu antérieurement, se transforme facilement en dérivé dinitré, qui est aussi liquide. Il suffit d'opérer à une chaleur modérée, ou d'abandonner à elle-même une solution azotique de la combinaison mononitrée. Lorsqu'on fait agir 2 volumes

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 160. [Nouv. sér., t. LXV.] Février 1867.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 132 (1865).

(3) C = 12; O = 16; S = 32.

d'acide sulfurique concentré et 1 volume d'acide azotique fumant, il se forme un produit d'oxydation soluble dans les carbonates alcalins, mais il ne se produit point d'amyle-phényle trinitré.

Amyle-toluyle. — La meilleure manière de préparer ce corps consiste à porter le sodium, pesé, dans l'éther qui sert de moyen de dilution, et l'on n'ajoute le mélange de toluène bromé et de bromure d'amyle qu'après cessation complète de dégagement d'hydrogène. De cette manière on évite, en partie, la régénération des carbures primitifs. Il faut avoir soin de refroidir convenablement pendant la réaction.

L'amyle-toluyle $C^6H^{14}\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.$ est un liquide incolore, d'une odeur agréable, rappelant celle de l'amyle-phényle. Il bout à 213° centigr., ne se solidifie pas à — 20° centigr. Densité à 9° centigr. = 0,8643.

Le *dinitro-amyle-toluyle* $C^{12}H^{16}(AzO^2)^2$ se produit lorsqu'on ajoute, par petites portions, le carbure à de l'acide azotique fumant bien refroidi; c'est un liquide visqueux, transparent, jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et non volatil sans décomposition.

Lorsqu'on fait agir un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide azotique fumant, il ne se forme pas de composé trinitré, mais deux acides nitrés dont l'un est peu soluble dans l'eau et cristallise en prismes jaunes, et l'autre plus soluble, présente de petits cristaux mamelonnés presque incolores. Les deux acides sont très-solubles dans l'alcool froid.

L'*amyle-toluyle tribromé* $C^{12}H^{15}Br^4$ est un liquide sirupeux, non cristallisable qui se forme par l'action du brome sur l'amyle-toluyle.

L'acide *amyltoluique* $C^{12}H^{18}SO^3$ se forme lorsqu'on fait dissoudre le carbure dans l'acide sulfurique fumant. Le sel de baryum est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et constitue une masse gommeuse déliquescente. Le sel de potassium $C^{12}H^{17}KSO^3$ est très soluble dans l'eau et dans l'alcool et ne donne pas de cristaux bien développés.

Lorsqu'on fait bouillir de l'amyle-toluyle avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, il se forme des acides téréphtalique et acétique. L'équation suivante rend compte de cette décomposition :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^5H^{11}\end{matrix}\right. + O^{10} = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CHO^2\\CHO^2\end{matrix}\right. + 2\,C^2H^4O^2 + 2\,H^2O.$$

L'*amyle-xylyle* $C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.$, préparé comme les carbures précédents, constitue un liquide incolore d'une odeur rappelant celle des carbures

analogues. Il bout de 232 à 233° centigr. Densité à 9° centigr. = 0,8951. Il ressemble par ses propriétés chimiques à l'amyle-toluyle et ne fournit pas de dérivés cristallisés. Il donne naissance, à froid, à des dérivés nitrés jaunes sirupeux, non volatils. Par une longue digestion à chaud, il se produit des acides nitrés d'un jaune-brun, solubles dans l'eau.

L'acide sulfurique fumant forme avec l'amyle-xylyle un acide dont les sels de baryum et de potassium ne cristallisent pas.

Le bromure agit, déjà à froid, sur l'amyle-xylyle, mais il ne se forme pas de produit cristallisé.

Note sur le ditolyle, isomère du dibenzyle, par M. FITTIG (1).

Dans la préparation du ditolyle liquide (2) au moyen du toluène monobromé et du sodium, l'auteur avait obtenu une petite quantité d'un carbure d'hydrogène solide et d'un point d'ébullition plus élevé; il l'avait pris pour du dibenzyle. Ayant soumis ce composé à un nouvel examen, l'auteur a reconnu que c'était du stilbène; en effet, obtenu par une cristallisation dans l'alcool, il se présente sous forme de grandes tables minces, qui, lorsqu'elles se déposent rapidement, ressemblent aux cristaux de silicium feuilletés, se rangent les uns à côté des autres et apparaissent alors comme de longues aiguilles avec des bords découpés. Lorsque l'alcool s'évapore spontanément, il se forme des jolis petits cristaux très-bien développés. Ce composé fond à 119°,5. Ces propriétés se confondent avec celles que Laurent assigne au stilbène et M. Märcker (3) au toluène; aussi l'auteur n'hésite-t-il pas à admettre l'identité de ces trois corps.

L'analyse a conduit à la formule $\text{Є}^{14}H^{12}$.

Ainsi dans l'action du sodium sur le toluène monobromé, il ne se forme que du ditolyle et pas de dibenzyle, et la production de la petite quantité de stilbène est due à une action secondaire, ainsi que le fait voir la formule suivante :

$$4\text{Є}^7H^7Br + 4Na = \text{Є}^{14}H^{12} + 2\text{Є}^7H^8 + 4NaBr.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 158. [Nouv. sér., t. LXV.] Février 1867.

(2) Voir *Bulletin des séances de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 471 (1866), et t. VII, p. 169 (1867).

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 59 (1865).

Préparation de la diiodacétone, par M. Maxwell SIMPSON (1).

Le chlorure d'iode, en agissant sur l'acétone, donne de la diiodacétone suivant l'équation :

$$C^3H^6O + 2ClI = C^3H^4I^2O + 2HCl.$$

Pour préparer ce corps, on chauffe, dans un ballon à long col, de l'acétone pure avec une solution aqueuse faible de chlorure d'iode. Lorsque la température a atteint 70°, la réaction devient très-vive et il se forme une huile fortement colorée, qu'on lave à l'eau, puis à la potasse, puis encore à l'eau, et qu'on dessèche finalement au-dessus de l'acide sulfurique. Elle renferme $C^3H^4I^2O$. Purifiée, la diioacétone est un liquide jaunâtre se colorant facilement par de l'iode mis en liberté; elle est plus dense que l'eau; son odeur est irritante comme celle de l'acroléine; la distillation la décompose. Traitée par le cyanure d'argent, elle donne de l'acroléine, mais il ne se forme pas ainsi de dicyanacétone. Avec les sels oxygénés d'argent, elle donne de l'acroléine et un peu d'acide acrylique.

Faits pour servir à l'histoire des éthers, par MM. Ch. GIRARD et P. CHAPOTEAUT (2).

Le bichlorure d'étain éthérifie l'alcool avec énergie. Il possède même cette propriété à un plus haut degré que l'acide sulfurique, et il peut le remplacer avantageusement. Son action n'est pas directe; il réagit d'abord sur l'alcool pour former des composés du genre de celui qui a été découvert par Lewy et qui a pour formule,

$$C^4H^5O,HO,SnCl^2;$$

puis ce corps, en présence d'un acide, fournit l'éther composé.

Le mode d'opérer est le même pour tous les éthers composés. Soit l'acide benzoïque : Dans un mélange de 1 équivalent d'acide benzoïque et de 1 équivalent d'alcool à 95 degrés centésimaux, on verse avec précaution 1 équivalent de bichlorure d'étain fumant. La réaction est violente; aussi ne doit-on ajouter le bichlorure que goutte à goutte et refroidir sans cesse le vase où est l'alcool.

Le mélange est alors porté pendant une heure ou deux au plus à 100°. Si l'on chauffait plus longtemps, il se produirait de l'éther chlor-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p 375. — *Laboratory*, 4 mai 1867.

(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 1252 (1867).

hydrique aux dépens de l'éther benzoïque. On lave ensuite le produit, pour séparer l'éther, puis on le distille.

La durée de l'opération varie avec la nature de l'acide. Elle n'est que de quelques minutes avec les formiates, les acétates, les butyrates d'éthyle, de méthyle et d'amyle; elle s'élève à plus de trois heures pour les éthers palmitique, stéarique, etc.

Sur un isomère de l'éther éthylamylique, l'éthylate d'amylène, par MM. REBOUL et TRUCHOT (1).

En traitant par la potasse alcoolique le chlorure d'hexyle obtenu en soumettant l'hydrure d'hexyle à l'action du chlore, MM. Pelouze et Cahours ont recueilli une huile d'où il est facile de séparer, par la distillation fractionnée, une grande quantité d'hexylène. D'un autre côté, le chlorure d'amyle donnant, comme on sait, dans les mêmes conditions, de l'éther éthylamylique, on peut se demander pourquoi la réaction est si différente pour deux composés homologues voisins. Or la différence n'est pas aussi grande qu'elle paraît, car le chlorure d'hexyle donne, dans ces conditions, outre l'hexylène, un éther mixte, l'éther éthylhexylique $\left.\begin{matrix}C^6H^{13}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$, par suite d'une double décomposition calquée sur celle qui donne naissance à l'éther amylique. Cet éther est d'ailleurs facile à isoler : en soumettant le produit brut de la réaction à la distillation, on en retire d'abord de l'hexylène, puis le point d'ébullition monte rapidement vers 130° et l'éther passe de 130 à 135°. Cet éther est un liquide insoluble dans l'eau, d'une densité de 0,776, bouillant de 132 à 134° sous la pression de $0^m,740$, d'une odeur qui rappelle celle de l'éther éthylamylique. L'acide bromhydrique le décompose en bromures d'hexyle et d'éthyle.

Les chlorures d'heptyle, d'octyle, de décyle donnent chacun, comme le chlorure d'hexyle, deux composés : un hydrogène carboné et un éther mixte. Les carbures ont été isolés par MM. Pelouze et Cahours, et les éthers ont été obtenus par les auteurs de cette note.

Le chlorure d'amyle donne, en présence de la potasse alcoolique, outre l'éther éthylamylique, qui est le produit principal, une quantité notable d'amylène.

Le bromure d'éthyle lui-même donne, outre l'éther ordinaire, un peu d'éthylène.

Éthylate d'amylène. — Une double réaction analogue a lieu lors-

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 1243 (1867).

qu'on décompose en vases clos, par la potasse alcoolique, les isomères des composés précédents, c'est-à-dire les bromhydrates des carbures $\mathrm{C}^{n}H^{2n}$. On obtient le carbure $\mathrm{C}^{n}H^{2n}$ et une espèce particulière d'éthers mixtes, isomériques, mais non identiques avec les éthers mixtes de M. Williamson.

L'eau sépare de la solution alcoolique de potasse une couche légère qui, lavée, séchée et soumise à la distillation, se résout en grande partie en amylène. Le thermomètre monte ensuite à 100 ou 105°, et il distille un liquide éthéré d'une odeur spéciale qui possède la composition de l'éther éthylamylique avec lequel il est isomérique et non identique, car il en diffère par son odeur et par son point d'ébullition situé à 102° au lieu de 112°. La densité des deux corps est à peu près la même.

Leur isomérie est d'ailleurs mise hors de doute par l'action différente qu'exerce sur eux, en vase clos à 100°, l'acide bromhydrique concentré. Le nouveau corps se dédouble très-nettement en bromure d'éthyle et en bromhydrate d'amylène. L'éther éthylamylique, au contraire, se décompose en bromure d'éthyle et en bromure d'amyle.

Ainsi, le nouveau composé offre, à l'égard de l'éther éthylamylique, le même genre d'isomérie que le bromhydrate d'amylène à l'égard du bromure d'amyle et que l'hydrate d'amylène à l'égard de l'alcool amylique.

Les auteurs le désignent sous le nom d'*éthylate d'amylène*. Sa formule est :

$$C^5H^{10}\left\{\begin{matrix}H\\C^2H^5O\end{matrix}\right.,$$

celle de son isomère étant :

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O.$$

Sur les dérivés méthyliques, éthyliques et amyliques de l'orcine, par MM. V. DE LUYNES et A. LIONET (1).

La méthode employée par les auteurs de ce travail consiste à faire réagir à équivalents égaux, à une température convenable, l'orcine cristallisée sur l'iodure de l'alcool sur lequel on opère.

En opérant avec les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle, on a obtenu :

La méthylorcine	$C^{14}H^7(C^2H^3)O^4$
L'éthylorcine	$C^{14}H^7(C^4H^5)O^4$
L'amylorcine	$C^{14}H^7(C^{10}H^{11})O^4$.

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 213 (1867).

Les deux premiers sont liquides et sirupeux, le troisième cristallise en aiguilles.

En opérant sur un mélange de 1 équivalent d'orcine et de 2 équivalents d'iodure et de potasse, on a obtenu :

La diéthylorcine	$C^{14}H^6(C^4H^5)^2O^4$
La diamylorcine	$C^{14}H^6(C^{10}H^{11})^2O^4$.

Ces deux corps sont sirupeux. Le premier distille intact de 240 à 250°.

Enfin, si le mélange d'iodure et de potasse est en grand excès, on produit :

La triméthylorcine	$C^{14}H^4(C^2H^3)^3O^4$
La triéthylorcine	$C^{14}H^4(C^4H^5)^3O^4$
La triamylorcine	$C^{14}H^4(C^{10}H^{11})^3O^4$.

La triméthylorcine est liquide et distille sans altération sous la pression ordinaire vers 250°. La triéthylorcine bout vers 265°. Jusqu'à présent, on n'a pas pu reproduire avec ces composés l'orcine et l'alcool générateur.

Sur la formation de l'acide thiacétique par l'acétate de phényle, par M. KÉKULÉ (1).

Le phénol est, on le sait, considéré comme un alcool monoatomique, mais il diffère pourtant notablement de cette classe d'alcools en ce que le radical phényle ne se prête guère aux doubles décompositions. Ainsi, par exemple, le chlorure de phényle doit être envisagé comme de la benzine chlorée, etc., composé qui n'est pas susceptible d'obéir aux doubles décompositions. En voici un nouvel exemple :

Lorsqu'on fait agir le sulfhydrate de sulfure de potassium en solution alcoolique sur l'acétate de phényle, il ne se forme pas de thiophénol (sulfhydrate de phényle), comme on devait s'y attendre :

$$\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^6H^5\\ \text{Ɵ}^2H^3\text{Θ}\end{matrix}\right\}\text{Θ} + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\text{S} = \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^6H^5\\ H\end{matrix}\right\}\text{S} + \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^2H^3\text{Θ}\\ K\end{matrix}\right\}\text{Θ},$$

mais du phénol et du thiacétate de potassium :

$$\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^6H^5\\ \text{Ɵ}^2H^3\text{Θ}\end{matrix}\right\}\text{Θ} + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\text{S} = \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^6H^5\\ H\end{matrix}\right\}\text{Θ} + \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^2H^3\text{Θ}\\ K\end{matrix}\right\}\text{S}.$$

L'acétate de phényle se comporte donc plutôt comme du phénate d'acétyle, et l'on voit clairement que l'oxygène du phénol reste uni au résidu Ɵ^6H^5; cette réaction montre une fois de plus que dans les

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 196. Avril 1867.

substances aromatiques l'oxygène de l'hydroxyle HO est retenu beaucoup plus énergiquement par le carbure que dans les composés de la série des acides gras.

Action de l'iodure de méthyle sur le sulfure d'éthyle-amyle, par M. SAYTZEFF (1).

Dans l'espoir d'obtenir la combinaison $S(CH^3, C^2H^5, C^5H^{11})I$, l'auteur a chauffé pendant 10 heures, à 100°, équivalents égaux des deux corps ; il se forme dans le tube des cristaux et un liquide oléagineux. Ces cristaux, solubles dans l'eau, sont de l'iodure de triméthylsulfine $S(CH^3)^3I$; le liquide insoluble dans l'eau renferme sans doute de l'iodure d'éthyle et de l'iodure d'amyle. L'iodure de méthyle agit sans doute en produisant du sulfure de méthyle et des iodures d'éthyle et d'amyle. Le sulfure de méthyle ainsi formé s'unit alors à une autre portion d'iodure de méthyle :

$$(CH^3)^2S + (CH^3)I = S(CH^3)^3I.$$

Recherches sur les acides bibasiques, par M. A. CLAUS (2).

La question importante qui fait l'objet de ce travail est celle de savoir si l'acide oxalique est ou non le véritable homologue des acides succinique, sébacique, etc. L'auteur conclut négativement. Il a étudié les actions réductrices sur l'acide succinique et son éther.

M. Schulze, en traitant l'oxalate de zinc par l'acide sulfurique et le zinc, a obtenu de l'acide glyoxylique (3). M. Church (4) pense avoir constaté la formation simultanée de l'acide glycolique et d'un isomère de l'acide acétique dans cette réduction. L'auteur met en doute ces faits. M. Church avance, en outre, qu'avec les acides succinique et sébacique et les acides bibasiques analogues, l'hydrogène naissant produit des réductions correspondantes. Il n'a pu modérer suffisamment la réaction pour produire avec l'acide succinique de l'acide butyloxylique, mais il a poussé la réduction jusqu'à donner naissance à de l'acide butylactique.

Les expériences de l'auteur ne confirment pas celles de M. Church ;

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 361.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 49. [Nouv. sér., t. LXV.] Janvier 1867.

(3) *Zeitschrift für Chemie* 1862, p. 616, et *Bulletin de la Société chimique*, p. 205 (1863).

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXX, p. 48.

en effet, lorsqu'on fait bouillir une solution aqueuse d'acide succinique avec du zinc récemment granulé, il y a un abondant dégagement de gaz et, après une ébullition de quatre à six heures, l'acide succinique n'est en aucune manière attaqué. M. Church a opéré la réduction de l'acide oxalique par l'amalgame de sodium. Suivant l'auteur, l'acide succinique, en solution alcaline ou acide, n'est pas altéré dans les mêmes circonstances.

On sait que MM. Frankland et Duppa, en faisant réagir un mélange d'iodure d'éthyle et de zinc sur l'éther oxalique, ont substitué deux atomes de radical alcoolique à un atome d'oxygène dans l'acide oxalique (1); l'auteur a étudié la même réaction avec le succinate d'éthyle en employant différentes proportions. Il ne lui a pas été possible d'appuyer ses recherches par des analyses, vu que le succinate zinco-éthylique, qui se produit, n'a pu être séparé de l'iodure de zinc qui l'accompagne toujours. Il ressort de ces expériences que l'acide succinique ne se comporte pas comme l'acide oxalique et qu'on ne parvient pas à y substituer l'éthyle à l'oxygène.

Lorsqu'on fait agir 4 équivalents d'iodure d'éthyle sur 1 équivalent de succinate d'éthyle, en présence du zinc, la réaction a lieu selon l'équation suivante :

(2)
$$\begin{matrix} C\,{}^{O}_{O}\,C^2H^5 \\ | \\ C^2H^4 \\ | \\ C\,{}^{O}_{O}\,C^2H^5 \end{matrix} + 4\left(Zn\left\{{}^{C^2H^5}_{I}\right.\right) = \begin{matrix} C\,{}^{O}_{O}\,ZnC^2H^5 \\ | \\ C^2H^4 \\ | \\ C\,{}^{O}_{O}\,ZnC^2H^5 \end{matrix} + 2\,ZnI^2 + 2\left(C^2H^5\right)^2 \quad (3)$$

Avant l'attaque du succinate d'éthyle, le zinc et l'iodure d'éthyle s'unissent pour former de l'iodure de zinc-éthyle, qui réagit sur le succinate d'éthyle; il se forme du succinate zinco-éthylique, de l'iodure de zinc et de l'éthyle gazeux. Il faut la température du bain-marie pour que la réaction ait lieu.

Le résidu solide se décompose en s'échauffant lorsqu'on y ajoute un peu d'eau; il se dégage de l'hydrogène, et lorsqu'on ajoute environ

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 361 (1864).

(2) $C = 12$; $O = 16$; $Zn = 65$.

(3) Lorsqu'on fait le mélange dans d'autres proportions en augmentant celle du succinate jusqu'à en prendre autant d'équivalents que d'iodure d'éthyle, le résultat final est toujours le même et exprimé par l'équation ci-dessus; il ne se forme pas d'iodure de zinc et de gaz éthyle dans les premiers temps de la réaction, mais il se régénère de l'iodure d'éthyle qui se combine au zinc jusqu'à ce qu'enfin le rapport de 1 équivalent de succinate pour 4 équivalents d'iodure de zinc éthyle soit établi.

quatre à cinq fois son volume d'eau à la masse et qu'on soumet à la distillation, on n'obtient que du succinate d'éthyle.

Pour isoler le succinate de zinco-éthyle, l'auteur a ajouté un peu d'eau puis de l'éther; la solution éthérée a été soumise à la distillation, mais on n'a obtenu que du succinate d'éthyle. Ainsi donc, ce n'est pas la distillation avec l'eau qui produit l'altération, mais bien l'addition d'eau froide. Enfin, le produit traité par l'éther, avec exclusion complète d'eau, présente les phénomènes suivants : le mélange s'échauffe, l'éther entre en ébullition; il se dépose de l'iodure de zinc basique et un peu de succinate de zinc. La solution éthérée, soumise à la distillation, laisse un résidu gommeux, mou, jaune, altérable à l'air, qui, soumis à la distillation, produit des vapeurs irritantes; il renferme de l'iode et se décompose instantanément au contact de l'eau, en fournissant de l'hydrate d'oxyde de zinc et de l'iodure de zinc basique.

La solution aqueuse renferme beaucoup d'iodure de zinc et il surnage du succinate d'éthyle. Cette masse jaune est sans doute un mélange complexe renfermant de l'iodure de zinc et du succinate zincoéthylé.

MM. Frankland et Duppa (1) ont aussi obtenu un mélange analogue formé d'éther zincoleucique et d'iodure de zinc. Ce mélange n'a pu être séparé en ses deux constituants sans décomposition.

Le succinate zincomonéthylé se forme probablement à l'état de pureté lorsqu'on fait agir du zinc-éthyle sur du succinate d'éthyle; aussi cette expérience devra-t-elle être tentée.

L'iodure d'éthyle avec le zinc n'agissent pas sur le succinate d'éthyle comme sur le leucate d'éthyle; en effet, avec le dernier de ces corps, la réaction est énergique à froid; l'hydroxyle, qui est soudé au carbone sans qu'il y ait en même temps de l'oxygène, est attaqué par le zincéthyle et il se substitue du zinc-monéthyle à l'hydrogène. Dans le succinate d'éthyle, au contraire, où il n'y a pas d'hydroxyle situé de la même manière, ce sont les deux atomes d'éthyle qui sont remplacés par le zinc-monéthyle.

Il ne peut être décidé, dès à présent, si c'est l'éthyle du succinate ou celui provenant de l'iodure d'éthyle, qui existe dans le nouveau composé. On éclaircirait ce point en faisant réagir du succinate de méthyle sur du zinc-éthyle ou bien du succinate d'éthyle sur du zinc-méthyle.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 35.

La différence entre les éthers succinique et leucique détermine aussi la différence de leurs produits de décomposition en présence de l'eau.

L'éther leucique zincomonéthylé donne, suivant MM. Frankland et Duppa, de l'éther leucique et de l'hydrure d'éthyle. Le corps préparé par l'auteur régénère du succinate d'éthyle et de l'hydrogène :

$$\begin{array}{l} C\begin{array}{l}O\ Zn^4C^2H^5\\ O\end{array}\\ \vert\\ C^2H^4\\ \vert\\ C\begin{array}{l}O\ Zn^4C^2H^5\\ O\end{array}\end{array} + 4\left(H^2O\right) = \begin{array}{l} C\begin{array}{l}O\ C^2H^5\\ O\end{array}\\ \vert\\ C^2H^4\\ \vert\\ C\ O\\ \quad O\ C^2H^5\end{array} + 2Zn\begin{array}{l}OH\\ OH\end{array} + 4H.$$

L'auteur pense que si l'on faisait réagir deux équivalents de zinc-éthyle sur l'éther leucique, après que la première réaction vive s'est apaisée, le zinc-monéthyle se substituerait également à l'éthyle et que, dans ce cas, le même éther présenterait successivement les deux réactions.

L'auteur, en soumettant l'acide sébacique et le sébacate d'éthyle aux mêmes réactions, a trouvé qu'elles présentent une analogie parfaite avec celles que fournissent l'acide succinique et son éther.

Tous ces faits conduisent à admettre, ainsi que l'ont déjà fait plusieurs chimistes (MM. Lœwig et Fehling), que l'acide oxalique n'est pas le véritable homologue des acides succinique et sébacique.

L'auteur termine son mémoire par des considérations théoriques sur la constitution des acides oxalique et succinique; nous ne le suivrons pas dans ces développements très-intéressants d'ailleurs, mais qui ne comportent pas d'abréviation.

Sur l'acide itatartrique, isomère de l'acide citratartrique, par M. Théodore WILM (1).

M. Carius (2) a réalisé la synthèse de l'acide citratartrique, homologue de l'acide tartrique, au moyen de l'acide citraconique et de l'hydrate d'acide hypochloreux. L'auteur a obtenu un isomère de l'acide citraconique au moyen de l'acide itaconique.

Dans la préparation de l'acide citraconique, il est indispensable de dessécher l'acide citrique au bain-marie avant de le soumettre à la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 28. [Nouv. sér., t. LXV.] Janvier 1867.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 195. — Voyez *Bulletin de la Société chimique*, t. V, p. 511 (1863).

distillation. L'acide citraconique, en solution concentrée, chauffé de 120 à 130° centigr. en vase clos, se transforme en acide itaconique. En opérant de cette manière, il n'y a pas de perte de substance par volatilisation et la transformation est complète. Les tubes sont tantôt remplis d'une masse cristalline, tantôt d'une solution concentrée d'acide itaconique. Lorsqu'on évapore cette solution, on obtient des cristaux qui sont des grands octaèdres rhombiques incolores, très-brillants, agglomérés en croûtes dures; les cristaux qui se déposent dans le tube scellé sont, au contraire, de longs prismes déliés, enchevêtrés les uns dans les autres.

Comme l'addition de HClO n'a lieu qu'en dissolution neutre, l'auteur a voulu faire usage de l'itaconate de baryum; mais, contrairement à ce qu'affirment les ouvrages, il s'est assuré que ce sel est très-peu soluble dans l'eau; il a donc employé le sel de sodium.

Une dissolution renfermant environ 1 p. $^0/_0$ de HClO, préparé d'après la méthode de M. Carius, est ajoutée, par petites portions à la fois, avec de l'oxychlorure de mercure en suspension, à une solution ne renfermant pas plus de 2 p. $^0/_0$ d'itaconate de sodium. On a soin d'agiter continuellement, de maintenir dans l'eau glacée et de préserver de la lumière. Au bout de quelques minutes, l'odeur de l'acide hypochloreux a entièrement disparu et une odeur agréable, rappelant le chloroforme, se développe. On filtre, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide, on filtre de nouveau et on évapore à siccité. On obtient ainsi un produit ne renfermant pas de chlore. Sans doute le corps $C^5H^7ClO^5$, qui a dû prendre naissance, s'est transformé selon l'équation suivante :

$$C^5H^7ClO^5 + H^2O = C^5H^8O^6 + HCl.$$

Pour préparer $C^5H^8O^6$ à l'état de pureté, on opère de la manière suivante :

Après avoir évaporé le liquide, on chasse l'acide chlorhydrique libre en dissolvant à plusieurs reprises le résidu et en l'évaporant de nouveau. La matière brune qu'on obtient (1) renferme l'itatartrate de sodium et du chlorure de sodium; on fait dissoudre dans l'eau, on ajoute de l'ammoniaque et on précipite par l'acétate de plomb. Le dépôt formé d'itatartrate de plomb et de chlorure de plomb est lavé avec une quantité d'eau aussi faible que possible pour enlever le sel

(1) Pour démontrer que l'addition a eu lieu, l'auteur a traité, avant la concentration, la liqueur, débarrassée de mercure, avec de l'éther; après avoir chassé l'éther, il a obtenu un produit chloré, déjà en partie modifié, et qui, avec les alcalis, a fourni l'acide itatartrique.

de sodium, puis mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. On filtre, on chasse par une évaporation lente la plus grande partie de l'acide chlorhydrique, et par une addition de carbonate d'argent on élimine les dernières traces de cet acide. La liqueur filtrée est traitée par l'hydrogène sulfuré pour précipiter l'argent tenu en dissolution. Enfin on évapore lentement à l'air et ensuite dans le vide. On obtient ainsi l'acide à l'état de pureté (1).

L'acide itatartrique constitue, à l'état de pureté, une matière amorphe vitreuse, d'une odeur de miel, principalement à une douce chaleur; il se transforme à l'air en un liquide visqueux très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est sensiblement volatil à 100° centigr. avec la vapeur d'eau. En dissolution concentrée, il se forme dans ces circonstances un acide pyrogéné. Il est bibasique; quelques-uns de ses sels cristallisent; les sels de sodium et de potassium, tant neutres qu'acides, ne sont pas dans ce cas. Il empêche la précipitation des oxydes de fer et de cuivre par les alcalis. Il est l'homologue de l'acide tartrique et l'isomère de l'acide citratartrique (Carius).

Itatartrate de calcium, $C^5H^6Ca^2O^6 + Aq$. — On neutralise l'acide itatartrique avec de l'eau de chaux; par l'évaporation, il se sépare des masses cristallines blanches; ce sel est très-peu soluble dans l'eau.

Itatartrate de baryum, $C^5H^6Ba^2O^6$. — On neutralise l'acide avec de l'eau de baryte et on ajoute de l'alcool qui précipite le sel neutre sous forme de précipité blanc. Il existe un sel acide.

Itatartrate de zinc. — Ce sel s'obtient par la neutralisation de l'acide au moyen du carbonate de zinc; il constitue une masse vitreuse amorphe.

Itatartrate de cuivre. — Ce composé se prépare comme le précédent. Les deux sels sont solubles dans l'eau.

Itatartrate de plomb, $C^5H^6Pb^2O^6$. — Lorsqu'on ajoute, à chaud, de l'ammoniaque, puis de l'acétate de plomb à de l'acide itatartrique, il se précipite d'abord un peu de sel basique insoluble; on filtre; la liqueur acide abandonne au bout de quelque temps, ou par évaporation, de l'itatartrate de plomb neutre sous forme de cristaux.

Ce sel caractérise l'acide itatartrique et permet de le distinguer de

(1) On peut modifier la marche de la manière suivante : on ajoute à la masse composée de chlorure de sodium et d'itatartrate de sodium de l'acide sulfurique en quantité un peu supérieure ou équivalente à l'acide itaconique employé; on évapore à siccité et on traite à plusieurs reprises par l'alcool ce mélange de sulfate de sodium et d'acide itatartrique, on chasse l'alcool et on obtient un acide ne contenant que peu de chlorure de sodium et d'acide chlorhydrique; on le purifie facilement en le transformant en sel de plomb.

l'acide citratartrique; en effet, le citratartate de plomb ne cristallise pas et se précipite immédiatement lorsqu'on ajoute de l'acétate de plomb à l'acide citratartrique ou à ses sels alcalins neutres.

L'itatartrate d'argent, $C^5H^6Ag^2O^6$, est un précipité volumineux qui se produit lorsque l'itatartrate neutre d'ammonium est additionné d'azotate d'argent. Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Soumis à l'ébullition avec de l'eau, ce sel se décompose et il y a élimination d'argent.

Le citratartrate d'argent ne se décompose pas par l'ébullition. Il existe probablement un itatartrate d'argent acide.

On peut se demander si les acides citratartrique et itatartrique sont les véritables homologues de l'acide tartrique; pour éclairer cette partie de leur histoire, l'auteur a étudié l'action de la chaleur sur l'acide itatartrique.

Lorsqu'on soumet l'acide itatartrique à la distillation sèche, il se décompose vers 125° environ en acide carbonique, en eau et en un nouvel acide qui se condense sous forme de raies huileuses dans le col de la cornue; à 170°, le résidu brunit; entre 190 et 230°, il passe des produits empyreumatiques jaunes. Le résidu contient un peu de charbon.

Le nouvel acide que l'auteur nomme *pyro-itaüvique* et dont la composition est exprimée par la formule $C^4H^6O^3$, se volatilise abondamment avec les vapeurs d'eau à 100°; il convient donc d'évaporer, à une température peu élevée, ou mieux dans le vide en présence de l'acide sulfurique. L'acide ne cristallise pas; il est sirupeux, possède une odeur acide particulière, est volatil sans décomposition lorsqu'on chauffe avec précaution, et se dissout dans l'eau et dans l'alcool.

Les sels ne cristallisent pas. L'acide pyro-itaüvique, de même que son homologue, l'acide pyruvique, ne possède qu'un seul atome d'hydrogène remplaçable par les métaux.

Le sel de baryte, $C^4H^5BaO^3 + Aq$, est une masse amorphe vitreuse.

Le sel de plomb est très-peu soluble dans l'eau; après avoir été desséché, il est néanmoins très-hygroscopique. Le sel humide fond à 100° en un liquide limpide et se présente après la dessiccation sous la forme de petits globules transparents et poreux.

Le sel d'argent est soluble et très-instable, de sorte que lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent à l'acide pyro-itaüvique neutralisé avec de l'ammoniaque, il se dépose déjà à froid de l'argent métallique.

L'homologie des acides pyruvique et pyro-itaüvique démontre éga-

lement l'homologie de leurs générateurs, les acides tartrique et itatartrique.

Le parallélisme de leur décomposition est exprimé par les deux équations suivantes :

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} = CO^2 + H^2O + \underset{\text{Acide pyruvique.}}{C^3H^4O^3}.$$

$$\underset{\text{Acide itatartrique.}}{C^5H^8O^6} = CO^2 + H^2O + \underset{\text{Acide pyro-itaüvique.}}{C^4H^6O^3}.$$

Sur les acides sulfoconjugués, par **M. V. MERZ** (1).

L'analogie de constitution entre l'acide phénylsulfurique et l'acide benzoïque permettait de supposer la transformation

$$C^6H^5,SO^3Na + CO^3Na^2 = SO^4Na^2 + C^6H^5CO^2,Na,$$

mais le phénylsulfate est à peine attaqué par le carbonate de sodium entre 360 et 400°; à 400°, l'action est plus profonde et il y a carbonisation et formation de produits sulfurés volatils. Le résidu noir renferme du sulfate de sodium et encore un peu d'acide phénylsulfurique; épuisé par l'eau bouillante, neutralisé par un acide et agité avec de l'éther, ce dernier fournit par l'évaporation un résidu cristallin sublimable, fusible à 117-118° (l'acide benzoïque pur fond à 120°) et présentant tous les caractères de l'acide benzoïque; l'auteur en a obtenu trop peu pour en faire l'analyse.

Lorsqu'on chauffe le phénylsulfate de potassium avec du carbonate de potassium en solutions aqueuses concentrées, à 350°, il n'y a qu'une action très-faible; il se forme des quantités notables d'acide sulfurique et des traces d'acide benzoïque. Lorsqu'on emploie l'acide diphénylsulfurique, la réaction, faible à 250°, est beaucoup plus marquée de 320 à 330°, et l'on obtient par l'éther une cristallisation bien caractérisée.

L'auteur se propose d'observer l'action des carbonates sur d'autres acides sulfoconjugués.

Il est à remarquer que les acides sulfophéniques ne sont aucunement attaqués par la baryte ou les sels de baryte en solution aqueuse, à 200°. Les acides eux-mêmes, chauffés en solutions acides, se décomposent plus facilement que leurs sels. L'acide phénylsulfurique, chauffé à 200°, en présence du chlorure de baryum, se décompose partielle-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 433.

ment en donnant de la benzine; les autres acides sulfophéniques se décomposent à une température un peu inférieure.

Nouvelle synthèse de l'acide hippurique, par M. JAZUKOWITSCH (1)

La méthylamine, en agissant sur l'acide chloracétique donne, comme on sait, de la *méthylglycine* (sarcosine); comme l'acide hippurique représente la *benzoïle-glycine*, on pouvait s'attendre à l'obtenir par l'action de la benzamide sur l'acide chloracétique. C'est, en effet, ce qui a lieu :

$$C^2H^3ClO^2 + Az\left\{\begin{matrix}C^7H^5O\\H\\H\end{matrix}\right. = C^2H^3Az\left\{\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O^2 + HCl.$$

Lorsqu'on chauffe à 150 ou 160° équivalents égaux de benzamide et d'acide chloracétique, il se produit dans le tube une forte pression due à la production d'acide chlorhydrique; le contenu du tube se solidifie par le refroidissement; traité par l'éther, il laisse un résidu insoluble qui se combine à la chaux pour former le sel

$$2(C^9H^8AzO^3)Ca + 3H^2O,$$

et l'acide séparé de ce sel de chaux renferme $C^9H^9AzO^3$, comme l'ont constaté les analyses. Le rendement en acide hippurique est faible, parce qu'une partie est décomposée par l'acide chlorhydrique. En doublant la proportion d'acide chloracétique, la quantité d'acide hippurique formé paraît être plus considérable.

Sur l'oxysulfobenzide, par M. L. GLUTZ (2).

Si l'acide phénique représente de l'oxybenzine $C^{12}H^5O^2,H$, il doit pouvoir donner de l'*oxysulfobenzide*

$$\left.\begin{matrix}C^{12}H^5O^2\\C^{12}H^5O^2\end{matrix}\right\}S^2O^4,$$

correspondant au sulfobenzide

$$\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^{12}H^5\end{matrix}\right\}S^2O^4.$$

L'auteur a obtenu cette combinaison en chauffant, entre 160 et 170°, 2 part. d'acide phénique et 3 part. d'acide sulfurique ordinaire; lorsqu'on verse ensuite ce mélange dans l'eau froide, l'oxysulfobenzide se

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 466.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 435.

sépare en cristaux légèrement colorés qu'on purifie facilement par cristallisation dans l'eau bouillante. L'oxysulfobenzide est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther ainsi que dans les alcalis. Il possède les caractères d'un acide faible. Sa solution ammoniacale donne par l'évaporation une combinaison cristallisée

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{4}(AzH^{4})O^{2} \\ C^{12}H^{5}O^{2} \end{matrix}\right\} S^{2}O^{4};$$

la combinaison argentique s'obtient en traitant cette solution par l'azotate d'argent.

L'acide azotique ordinaire transforme à chaud l'oxysulfobenzide en nitroxysulfobenzide

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{4}(AzO^{4})O^{2} \\ C^{12}H^{4}(AzO^{4})O^{2} \end{matrix}\right\} S^{2}O^{4},$$

cristallisable, peu soluble dans l'eau bouillante et se déposant de sa solution alcoolique en tables rhomboïdales microscopiques. Il forme des sels renfermant 2 atomes de métal.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid l'oxysulfobenzide sans l'altérer, mais si l'on chauffe, l'eau ne la précipite plus ; il se forme certainement, dans ce cas, de l'acide oxyphénylsulfurique.

Sur la transformation de l'amidon en sucre, par **M. O. PHILIPP** (1).

On a admis jusqu'à présent que l'amidon se transforme d'abord en son isomère la dextrine qui, en fixant ensuite de l'eau, se transforme en sucre. M. Musculus admet que l'amidon, en fixant de l'eau, se dédouble immédiatement en dextrine et en glucose

$$3C^{12}H^{10}O^{10} + 2HO = 2C^{12}H^{10}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

D'après lui, il ne se forme du glucose que tant qu'il reste de l'amidon et, ce point une fois atteint, la saccharification n'a lieu que très-lentement. M. Payen, par contre, a trouvé plus de sucre que de dextrine. D'après les recherches de l'auteur, la proportion du glucose formé augmente avec la quantité d'acide sulfurique employé pour opérer la transformation de l'amidon ; il n'a pas observé les rapports de la dextrine au glucose exprimés par l'équation de M. Musculus. Il admet en définitive la transformation isomérique de l'amidon en dextrine puis la fixation de l'eau.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 400.

Sur les ammoniaques composées à base d'amyle, par M. D. SILVA (1).

Le produit de la décomposition d'un mélange de cyanate et de cyanurate d'amyle par la potasse caustique est formé de deux couches : l'inférieure aqueuse, la supérieure oléagineuse ; elles sont fortement alcalines toutes deux. Lorsqu'on verse sur ce mélange un excès d'acide chlorhydrique, la couche oléagineuse prend une teinte d'un rouge intense. Ce liquide, rectifié, bout de 130 à 132° ; il possède la composition de l'alcool amylique.

Les chlorhydrates des bases organiques formées et constituant la solution aqueuse ont été décomposés par la potasse ; ce produit a été déshydraté par la baryte caustique et distillé. Il passe de l'amylamine à 95°, puis la température monte rapidement à 178°. De 178 à 180° il distille un liquide incolore, huileux, à peine soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther et fortement alcalin. L'analyse de cette base, de son chloroplatinate et l'ensemble de ses propriétés prouvent que c'est de la diamylamine.

Le liquide qui distille au-dessus de 180° contient une petite quantité d'une troisième base qui bout vers 205°, et qui présente la composition de la triamylamine.

Sur les amines du benzyle, par M. LIMPRICHT (2).

L'ammoniaque alcoolique, en agissant sur le chlorure de benzyle, produit de la mono-, de la bi- et de la tribenzilamine, qu'on sépare facilement après les avoir transformées en chlorhydrates ; celui de la tribenzilamine est presque insoluble dans l'eau ; celui de la dibenzilamine est très-soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide, tandis que celui de la monobenzilamine se dissout facilement dans l'eau froide.

La *tribenzylamine* cristallise en grandes lames volatiles à 300°, mais qui se décomposent lorsqu'on les maintient quelque temps à cette température ; il se produit, entre autres substances, du toluène. Chauffé à 250° dans le gaz acide chlorhydrique sec, le chlorhydrate de tribenzylamine se décompose suivant l'équation

$$(\text{Ꞓ}^7H^3)^3Az,HCl + HCl = \underset{\text{Chlorobenzyle.}}{\text{Ꞓ}^7H^7Cl} + \underset{\text{Chlorhyd. de dibenzilamine.}}{(\text{Ꞓ}^7H^7)^2HAz,HCl.}$$

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 1299 (1867).

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 449.

Distillée avec du brome et de l'eau, la tribenzylamine se décompose comme il suit :

$$(C^7H^7)^3Az + Br^2 + H^2O = C^7H^6O + (C^7H^7)^2HAz,HBr + HBr.$$

Hydrure de benzoïle.

Lorsqu'on ajoute du brome à une solution éthérée de tribenzylamine, il s'en précipite une combinaison amorphe jaune

$$(C^{21}H^{21}Az)^2Br^6.$$

L'acide sulfurique fumant la transforme en un acide dont le sel de baryum renferme

$$C^{14}H^{13}AzS^2O^6,Ba.$$

La *dibenzylamine* est un liquide visqueux, incolore, d'une densité égale à 1,033 à 14°, soluble dans l'alcool et dans l'éther; en petites quantités, elle distille sans décomposition ; elle donne avec les hydracides des sels cristallisés en prismes aplatis, solubles dans l'eau bouillante; l'azotate est beaucoup moins soluble.

Elle peut donner de la monobenzylamine, comme la tribenzylamine donne de la dibenzylamine.

La *monobenzylamine* s'obtient moins facilement, en grande quantité, que les deux précédentes.

Le *chloroxylyle*, traité par l'ammoniaque alcoolique, produit un mélange de mono-, bi- et trixylylamine, dont les métamorphoses sont semblables à celles des amines du benzyle.

Sur les homologues supérieurs de la quinoline, par M. GREVILLE-WILLIAMS (1).

On ne peut pas séparer, par distillation fractionnée, les produits homologues supérieurs de la quinoline dans la préparation de cette base, à cause de leurs points d'ébullition élevés; il faut les séparer par précipitations fractionnées par le bichlorure de platine; d'abord il faut les débarrasser du pyrrol et des produits non basiques qui les accompagnent; à cet effet on dissout le tout dans l'acide chlorhydrique, on y ajoute une très-petite quantité d'acide azotique et l'on chauffe au bain-marie; il s'établit une réaction très-vive, et tous les produits non basiques se résinifient; la solution filtrée donne alors avec le bichlorure de platine une série de précipités purs, d'un jaune brillant.

I. *Dispoline.* — Une portion de bases accompagnant la quinoline et

(1) *Laboratary.* Mai 1867, p. 109. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 427.

bouillant entre 282 et 293° fut traitée par l'acide chlorhydrique; la solution brune ainsi obtenue, ayant été traitée par l'eau, a laissé déposer du pyrrol. La solution claire ayant ensuite été additionnée de quelques gouttes de bichlorure de platine a donné un précipité d'un jaune clair; celui-ci ayant été séparé par filtration, une nouvelle addition de chlorure de platine a produit un nouveau précipité grenu, orangé, ne fondant pas à 100°. En modifiant ce procédé de différentes manières et en opérant sur d'autres portions du produit brut, enfin en fractionnant davantage les précipités, l'auteur a obtenu le chloroplatinate de dispoline pur, renfermant :

$$2(C^{11}H^{11}Az,HCl) + PtCl^4.$$

En soumettant ce sel à la distillation, redissolvant dans l'acide chlorhydrque le produit ainsi obtenu et précipitant de nouveau par le chlorure de platine, en fractionnant, toutes les portions du précipité possèdent la même composition, ce qui indique que le sel est pur et que, par la distillation, il ne fournit que de la dispoline.

II. *Base à 12 atomes de carbone : Tétrahiroline* $C^{12}H^{13}Az$. — Une portion de la quinoline brute, bouillant à 304° fut traitée par l'acide chlorhydrique additionné d'une goutte d'acide azotique; le liquide filtré fut soumis à la précipitation fractionnée par le chlorure de platine : ce cinquième précipité renfermait :

$$2(C^{12}H^{13}Az,HCl) + PtCl^4.$$

III. *Base à 13 atomes de carbone* : *Pentahiroline* $C^{13}H^{15}Az$. — Cette base peut être isolée plus facilement que les précédentes. Le chloroplatinate renferme :

$$2(C^{13}H^{15}Az,HCl) + PtCl^4.$$

IV. *Base à 14 atomes de carbone : Isoline* $C^{14}H^{17}Az$. — L'auteur n'a obtenu qu'une fois un précipité de chloroplatinate, la septième portion, qui renfermait :

$$2(C^{14}H^{17}Az,HCl) + PtCl^4.$$

V. *Base à 15 atomes de carbone : Ettidine* $C^{15}H^{19}Az$. — Les dernières portions de la quinoline brute ont donné, après six fractionnements, un précipité $2(C^{15}H^{19}Az,HCl) + PtCl^4$ qui, soumis à la distillation sèche, n'a jamais donné de produit pur.

VI. *Base à 16 atomes de carbone : Validine* $C^{16}H^{21}Az$. — Cette base n'est contenue qu'en très-petite quantité dans les dernières portions du produit brut. Cette base ne diffère de la cinchonine que par C^4H^3AzO. L'auteur pense que les produits de la distillation de la cinchonine avec

la potasse renferment encore d'autres bases non oxygénées qui contiennent le même nombre d'atomes de carbone que les alcaloïdes du quinquina.

L'auteur a été amené à cette étude par l'action qu'exerce le sodium sur les homologues supérieurs de la quinoline, action qui donne naissance à une très-belle matière colorante d'un jaune orangé, teignant très-bien la soie.

Faits pour servir à l'histoire de la pseudomorphine,
par M. O. HESSE (1).

Pelletier a extrait de l'opium une substance agissant sur le perchlorure de fer comme le *morphium*, de Sertürner, mais s'en distinguant par d'autres propriétés. Pelletier n'avait pas précisé le procédé par lequel on obtient ce corps; aussi est-il arrivé qu'en cherchant à le préparer, M. Anderson ne l'a pas obtenu et en a mis l'existence en doute.

L'auteur a trouvé qu'on pouvait combiner l'extraction de la morphine avec celle de la pseudomorphine, en suivant le procédé de Gregory. On opère de la manière suivante : on ajoute à la solution alcoolique du chlorhydrate de morphine, de codéine, etc., un léger excès d'ammoniaque; la pseudomorphine reste en dissolution et la morphine se précipite. On sursature légèrement la solution de pseudomorphine par l'acide chlorhydrique; on chasse l'alcool par distillation, on filtre la liqueur restante à travers un filtre de charbon. La liqueur ainsi obtenue est limpide, mais souvent colorée; on la neutralise avec de l'ammoniaque faible; il se produit un précipité volumineux composé principalement de pseudomorphine; on lave aussi bien que possible avec de l'eau et on fait dissoudre dans l'acide acétique. On ajoute peu à peu à la dissolution filtrée de l'ammoniaque faible, jusqu'à ce que, après la précipitation, le papier de tournesol bleu soit légèrement rougi. La pseudomorphine seule se précipite; on la combine avec l'acide chlorhydrique et on purifie le chlorhydrate par des cristallisations dans l'eau. Enfin, on fait dissoudre le sel pur dans beaucoup d'eau chaude et on le décompose par l'ammoniaque.

La pseudomorphine est un précipité blanc cristallin qui, mis en suspension dans un liquide, prend l'éclat soyeux. A un certain degré d'humidité, ce précipité conserve cette apparence, mais il la perd lors-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 87. [Nouv. sér., t. LXV.] Janvier 1867.

qu'il est desséché pour la reprendre, si on le remet dans les circonstances convenables; à l'état sec, il constitue une matière d'un blanc mat, qui devient transparente et cornée lorsqu'on prolonge la dessiccation.

La pseudomorphine est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acide sulfurique faible et le carbonate de soude; soluble dans la potasse et la soude caustique, un peu soluble dans un lait de chaux. L'ammoniaque aqueuse la dissout peu, l'ammoniaque alcoolique la dissout mieux.

Elle n'a pas de réaction alcaline, car elle ne neutralise pas la moindre trace d'acide chlorhydrique.

Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration d'un vert-olive. L'acide azotique concentré dissout la pseudomorphine ainsi que ses sels avec une coloration orangée intense qui passe bientôt, comme pour la morphine, au jaune. Avec le perchlorure de fer il se produit une solution bleue.

La pseudomorphine et ses sels n'ont pas de saveur; la base renferme deux équivalents d'eau de cristallisation, qu'elle perd complétement à 120° centigr. A une température supérieure, elle se colore en jaune et se décompose. Lorsqu'on la chauffe sur une feuille de platine, il se développe bientôt des flammes fuligineuses, et un résidu qui exige l'application prolongée de la chaleur pour brûler complétement. Sa composition est exprimée par la formule suivante :

$$C^{34}H^{19}AzO^{8}.$$

La morphine renferme O^2 en plus. On pourrait supposer que la pseudomorphine a pris naissance pendant les traitements qu'on fait subir à l'opium; mais ce qui infirme cette opinion, c'est qu'il existe des opiums qui fournissent régulièrement 0,02 p. °/₀ de pseudomorphine; d'autres n'en fournissent que des traces. Du reste, pour éclaircir ce fait, l'auteur a soumis la morphine pure au même traitement que l'opium et n'a pu obtenir de pseudomorphine. D'après M. Schützenberger (1), le chlorure de morphine, traité par l'azotite de potasse, fournit de l'oxymorphine dont le chlorure possède une saveur amère, mais les autres propriétés de l'oxymorphine se confondent avec celles de la pseudomorphine; aussi l'auteur conclut-il à l'identité de ces deux substances.

Le chlorhydrate de pseudomorphine, $C^{34}H^{19}AzO^{8},HCl + 2HO$, est une poudre blanche cristalline, insoluble dans l'alcool et dans l'acide sul-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 176 (1865).

furique faible, peu soluble dans l'eau. A 20° centigrades, 1 partie de ce sel exige 70 parties d'eau pour se dissoudre. La solution a une forte réaction acide, mais est sans saveur amère.

Le chlorhydrate de pseudomorphine et de platine, $C^{34}H^{19}AzO^8,HCl + PtCl^2$, est un précipité jaune amorphe un peu soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le sulfate de pseudomorphine, $2C^{34}H^{19}AzO^8,S^2H^2O^8 + 12HO$, forme de petites feuilles blanches rappelant le gypse. Il est probable que, jusqu'à présent, on l'aura, dans la préparation de la morphine, confondu avec le sulfate de chaux. Il est presque insoluble dans l'acide sulfurique dilué, peu soluble dans l'acide chlorhydrique dilué bouillant, un peu soluble dans l'eau bouillante.

L'eau froide en dissout peu ; à 20° centigr., 422 parties d'eau dissolvent 1 partie de sel hydraté. Ce sel est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse rougit le papier de tournesol bleu.

L'oxalate de pseudomorphine, $2C^{34}H^{19}AzO^8,C^4H^2O^8 + 12HO$, se présente sous forme de petits prismes peu solubles dans l'eau chaude. 1940 parties d'eau à 20° centigr. dissolvent 1 partie de sel. Cette solution a une réaction acide.

Le *tartrate de pseudomorphine* constitue de petits prismes peu solubles dans l'eau.

L'*azotate de pseudomorphine* est en petites feuilles brillantes peu solubles dans l'eau.

Le *chromate de pseudomorphine* est un précipité cristallin jaune formé de prismes, peu soluble dans l'eau.

L'*iodhydrate de pseudomorphine* est en prismes d'un jaune pâle peu solubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate de pseudomorphine et d'or* est un précipité amorphe jaune, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide chlorhydrique.

Chlorhydrate de pseudomorphine et de bichlorure de mercure. La solution du chlorhydrate de pseudomorphine bouillante est précipitée par la solution du sublimé. Petits prismes incolores, très-peu solubles dans l'acide chlorhydrique.

Sur quelques dérivés de la tyrosine, par **M. G. BEYER** (1).

De la tyrosine, préparée par l'action de l'acide sulfurique étendu sur la corne, a d'abord été transformée en nitrotyrosine, par la méthode de M. Stædeler.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 436.

Amidotyrosine $C^9H^{12}Az^2O^3$. — On l'obtient par l'action de l'étain sur la nitrotyrosine, en présence de l'acide chlorhydrique étendu. La solution, débarrassée de l'étain par l'hydrogène sulfuré, doit être rapidement évaporée jusqu'à ce qu'il s'y forme une pellicule; pour éviter que la solution ne brunisse, on y ajoute, de temps à autre, de l'hydrogène sulfuré. On obtient ainsi le chlorhydrate d'amidotyrosine presque incolore. On redissout ce sel dans l'eau et on ajoute de la soude à la solution, en évitant d'en ajouter un excès. La liqueur ne donne pas de cristaux d'amidotyrosine, même par une forte concentration; il faut qu'elle soit évaporée à 100° jusqu'à ce qu'elle se prenne à chaud en un magma liquide, après toutefois avoir séparé par filtration une matière résineuse qui se forme en même temps. On laisse alors refroidir dans le vide; le chlorure de sodium reste en solution et on peut s'en débarrasser en exprimant le magma cristallin. L'amidotyrosine pure est une poudre cristalline, anhydre, très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Elle est inaltérable à l'air lorsqu'elle est sèche, mais elle attire facilement l'humidité et brunit alors. Chauffée au-dessus de 100°, elle se décompose et donne à la distillation un liquide oléagineux qui se concrète par le refroidissement en une masse cristalline. L'amidotyrosine donne des sels bien cristallisés.

Chlorhydrate d'amidotyrosine $C^9H^{12}Az^2O^3,2HCl + H^2O$. — Ce sel cristallise en longues aiguilles; il forme quelquefois une poudre blanche, hygroscopique. Il perd son eau de cristallisation à 120°, sans se colorer. Sa solution aqueuse se colore rapidement en brun violacé. Il est plus soluble dans l'alcool que la base libre. Sa solution réduit à l'ébullition l'oxyde d'argent et le chlorure de platine à l'état métallique; il se forme en même temps une résine soluble dans l'ammoniaque.

Sulfate acide d'amidotyrosine $C^9H^{12}Az^2O^3,2H^2SO^4$. — Ce sel se sépare par le refroidissement en mamelons anhydres, solubles dans l'eau, lorsqu'on évapore au bain-marie le chlorhydrate d'amidotyrosine avec de l'acide sulfurique étendu.

Sulfate neutre d'amidotyrosine $C^9H^{12}Az^2O^3,H^2SO^4$. — Il se forme lorsqu'on ajoute de l'amidotyrosine libre à son équivalent du sel précédent, en solution concentrée; il se sépare en cristaux bien définis. Il réduit l'oxyde d'argent.

Sulfate double de zinc et d'amidotyrosine

$$ZnSO^4 + 2(C^9H^{12}Az^2O^3,H^2SO^4).$$

Ce sel s'obtient à l'état cristallisé par le mélange des deux sulfates.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Action des silicates alcalins sur l'économie animale par M. Emile HUSSON (1).

(Rapport de M. Schwann à l'Académie royale de Belgique.)

Depuis la publication de ma théorie cellulaire, faite de 1837 à 1839 et dans laquelle j'ai attaqué, le premier, la tendance des physiologistes à expliquer les phénomènes qui se passent dans l'économie animale par une force purement hypothétique, la force vitale, la physiologie a pris une direction toute nouvelle; elle adopte le principe d'expliquer, autant que possible, les phénomènes de la vie par les lois de la physique et de la chimie. Dans ma théorie cellulaire, j'ai appliqué ce principe aux phénomènes de l'accroissement, c'est-à-dire aux phénomènes plastiques ou morphologiques de la vie. Quelques années plus tard, M. de Liebig en Allemagne, MM. Dumas et Boussingault en France, l'ont appliqué aux phénomènes chimiques qui se passent dans les êtres vivants. Actuellement tous les travaux des physiologistes montrent cette même tendance. J'accorde qu'il n'est pas dit pour cela que tous les phénomènes des êtres vivants s'expliquent exclusivement par les lois de la physique et de la chimie. Mais la nouvelle méthode doit conduire, nécessairement, à préciser nettement le point où un autre mode d'explication doit commencer, et, sous ce rapport cette méthode a déjà rendu les plus grands services à la science et promet d'en rendre de plus grands encore.

C'est dans ce même esprit que notre savant confrère, M. Melsens, a présenté dernièrement à l'Académie un travail expérimental, par lequel il prouve que deux substances chimiques inoffensives qui, mêlées en dehors de l'organisme, produisent une substance vénéneuse, se combinent de la même manière et constituent par suite un poison lorsqu'on les introduit, séparément, l'une après l'autre dans le sang (2). L'affinité chimique s'exerce donc dans le sang pendant la vie de la même manière qu'en dehors des êtres vivants. C'est encore dans ce même esprit qu'est conçu le travail de M. Émile Husson, répétiteur à l'École vétérinaire de l'État, sur lequel nous avons à faire connaître notre avis. Ce travail a pour titre : *Recherches chimiques et physiologiques concernant l'action des silicates alcalins sur l'économie animale.* Les

(1) *Bulletin de l'Acad. royale de Belgique*, 2e sér., t. XXIV, n° 8 (1867).
(2) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 6 (1866).

expériences ont été faites dans le laboratoire de M. Melsens, à Bruxelles.

L'auteur a donné à plusieurs chiens des solutions de silicate de sodium; il a observé les symptômes produits; il a sacrifié ensuite les chiens et il a cherché, par l'analyse chimique, la présence ou l'absence de l'acide silicique non-seulement dans l'intestin, mais aussi dans l'urine, le sang et dans différents organes, tels que le cerveau, les muscles, etc. Ayant constaté ainsi par l'expérience ce qui se passe dans l'être vivant, il a fait des expériences en dehors de l'économie animale, pour voir jusqu'à quel point on peut se rendre compte, par les affinités chimiques, de ce qui se passe dans l'être vivant. Telle est l'idée du travail de M. Husson.

Nous n'entrerons pas dans le détail des expériences. Voici les principaux. résultats :

Les silicates alcalins, donnés à dose si faible que le contenu de l'estomac reste acide, sont complétement décomposés dans l'estomac, même quand ils sont en solution très-étendue. Les liquides de l'intestin ne peuvent pas redissoudre l'acide silicique précipité. Les silicates alcalins ne peuvent donc entrer dans le sang que lorsqu'ils sont administrés à dose suffisante pour arriver à l'état alcalin dans l'intestin grêle. Entrés dans le sang, on ne les y trouve qu'à l'état de traces. Ils ne se déposent ni dans le cerveau, ni dans les os, ni dans le foie, ni dans la bile; mais les muscles renferment des quantités appréciables d'acide silicique précipité, et dans *une* expérience la rate, examinée, renfermait aussi cette même substance. La plus forte proportion de silice se précipite dans l'urine sous forme de dépôt d'acide silicique et de silicate calcaire.

L'auteur explique ainsi les dépôts exclusifs d'acide silicique dans les muscles, la rate et l'urine; dans les muscles, c'est l'acide développé pendant la contraction qui décompose le silicate, et l'acide silicique précipité ne peut plus être redissous; dans l'urine, c'est le biphosphate de calcium qui produit le même effet; quant à la précipitation dans la rate, elle reste encore à expliquer. Les seuls symptômes constants de l'administration d'un silicate alcalin que l'on peut constater chez les chiens, sont : le trouble de l'urine, la congestion vers les reins, la difficulté d'uriner et l'absence d'acide urique dans l'urine. L'auteur explique les premiers de ces symptômes par les dépôts siliciques dans l'urine qui irritent mécaniquement le canal de l'urètre. L'absence d'acide urique dans l'urine provient, d'après lui, de ce qu'une partie du silicate de sodium devient, dans l'estomac, du lactate sodique, et celui-ci se transforme dans le sang en carbonate sodique. Or, il est constaté que si l'on

donne à un animal de l'acide urique associé avec du carbonate, lactate ou citrate sodique, l'acide ne se retrouve pas dans l'urine, tandis que la proportion d'urée augmente.

Le travail de M. Émile Husson a fait faire un nouveau pas dans la voie qu'a inaugurée si heureusement M. Melsens par ses travaux sur les effets de l'iodure de potassium, voie qui consiste à poursuivre les substances médicamenteuses dans l'intérieur de l'organisme vivant. Tous ces travaux sont de nouvelles preuves que les lois de la chimie trouvent leur application dans l'être vivant aussi bien qu'en dehors de l'organisme.

CHIMIE APPLIQUÉE A L'AGRICULTURE.

Sur la composition de guanos de diverses origines arrivés à Bordeaux depuis une douzaine d'années, par M. A. BAUDRIMONT (1).

— Suite et fin (2). —

L'auteur résume ses recherches dans le tableau suivant :

PROVENANCES.	Patagonie.	Californie.	Iles Backer et Jervis.	Ile du Corail.	Bolivie. — Ancienes analyses.	Bolivie. — Nouvelles analyses.
Dates	1855-1857	1856	1860-1863	1865	1856-1860	1867
Humidité	0.208	0.192	0.152	0.120	0 135	0.112
Azote	0.010	0.009	0.008	0.010	0.030	0.005
Complément organique	0.118	0.008	0.070	0.130	0.106	0.059
Phosphate tricalcaire	0.207	0.498	0.687	0.603	0.549	0.490
Sels solubles	0.036	0.025	0.002	0.000	0.097	0.124
Résidu insoluble	0.260	0.152	0.004	0.000	0.060	0.019
Complément minéral	0.161	0.044	0.077	1.137	0.023	0.191
	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Acide phosphorique	0.095	0.230	0.326	0.278	0.253	0.226
Poids du décilitre — minimum	63gr.600	79gr.000	72gr.100	»	75gr.500	62gr000
Poids du décilitre — maximum	109gr.000	84gr.500	101gr.000	»	96gr.000	65gr400
Poids du décilitre — moyen	85gr.300	81gr.750	84gr.155	74gr.300	85gr.750	63gr270

Tous ces guanos sont des sources considérables de phosphate de

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 420 (1867).

(2) Voir la première partie dans ce volume, p. 303. Octobre 1866.

chaux extrêmement divisé, accompagné d'une quantité notable de matière organique et de sels solubles.

Etudes pour servir à l'histoire chimique de l'humus,
par **M. J. LEFORT** (1).

L'étude du bois pourri qui se trouve dans les vieux troncs d'arbres, conduit l'auteur à admettre qu'il renferme, entres autres substances, un acide particulier qu'il nomme acide *xylique.* Cet acide a pour formule $C^{24}H^{14}O^{16} + HO$; il se présente sous la forme d'une substance noire, dure, à cassure vitreuse et possédant l'éclat du jais; il paraît constituer la base de tous les composés étudiés jusqu'à ce jour sous les noms d'acides ulmique et humique.

Densité des vins du département de l'Hérault,
par **MM. C. SAINT-PIERRE** et **A. PUJO** (2).

La densité des vins de coupage est sensiblement 0,999, celle de l'eau étant 1. Quant aux vins rouges de plaine ou de coteau, le poids des 1000 litres oscille entre 999 et 994 kilogrammes.

Les vins blancs secs sont généralement plus légers; leur densité est 0,994 au moins.

Les vins doux ont un poids spécifique notablement supérieur à celui de l'eau. En effet, tandis que la quantité d'alcool qu'ils contiennent tend à abaisser leur poids, ils renferment assez de sucre pour peser jusqu'à $1^{kil.}$,089 (muscat de Lunel) sous le volume d'un litre.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Industrie de la baryte, par **M. H. WAGNER,**
Directeur de la fabrique d'outremer de Pfunstadt, près Darmstadt (3).

L'auteur rappelle d'abord le service rendu aux arts par M. Kuhlmann, en créant l'industrie de la baryte, et il passe successivement en revue les divers procédés publiés par le célèbre manufacturier de Lille.

(1) *Comptes rendus,* t. LXIV, p. 1235 (1867).
(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 287 (1867).
(3) Dingler's, *Polyt. Journ.*, t. CLXXXV, p. 142.

On sait que la préparation du sulfate de baryte (blanc fixe) est réalisée, d'après M. Kuhlmann, en calcinant un mélange de sulfate naturel, de charbon et de chlorure manganeux provenant de la fabrication du chlore; le résultat de cette calcination consiste en sulfure de manganèse et en chlorure de baryum. Ces deux substances sont séparées par lixiviation, et la solution barytique est précipitée par l'acide sulfurique.

Ce procédé n'étant applicable que dans les fabriques où l'on prépare le chlore, l'auteur a dû y renoncer.

L'utilisation du soufre contenu dans le sulfate est réalisée, également d'après M. Kuhlmann, en transformant ce sulfate en sulfure, décomposant le sulfure par l'acide carbonique, et brûlant l'hydrogène sulfuré. Mais ce procédé n'a pas donné de résultats très-satisfaisants.

L'auteur a adopté la marche suivante : le sulfate est transformé en sulfure par la calcination d'un mélange de 4 p. de sulfate, en poudre fine, de 1 part. de houille pulvérisée et de 5 à 8 p. % de goudron de houille ou de bois : ce mélange est chauffé au rouge vif dans des creusets en fer pendant plusieurs heures, puis le four dans lequel la calcination a eu lieu est hermétiquement clos, pour empêcher l'oxydation du sulfure.

Lorsqu'il est refroidi, on sort les creusets, on les vide et leur contenu est traité par l'acide chlorhydrique, en ayant soin de laisser la liqueur légèrement alcaline, afin que la dissolution de chlorure de baryum ne renferme pas de métaux étrangers.

Cette dissolution est précipitée par l'acide sulfurique quand il s'agit de préparer du blanc fixe, ou évaporée s'il s'agit d'obtenir le chlorure cristallisé qui est consommé en fortes proportions comme désincrustant pour les chaudières à vapeur.

L'hydrogène sulfuré, provenant de la réaction de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de baryum, est transformé en soufre par l'action de l'acide sulfureux; on sait que

$$2H^2S + SO^2 = 3S + 2H^2O.$$

Cette transformation s'effectue très-facilement lorsqu'on fait circuler ces deux gaz dans des canaux disposés en *chicanes*, de façon à favoriser leur mélange, et sous l'influence d'un faible courant de vapeur d'eau.

L'acide sulfureux, nécessaire à la réaction, provient du mélange gazeux qui sort des chambres de plomb.

Ce procédé pourrait surtout être appliqué avantageusement dans le voisinage des mines, où, par suite du grillage des minerais, on répand

dans l'atmosphère d'énormes quantités d'acide sulfureux, qui, non-seulement est perdu, mais qui occasionne fréquemment de très-grands dommages aux forêts ou aux champs avoisinants.

Sur le nitrate de fer des teinturiers, par M. Max RŒSLER (1).

On consomme sous le nom de nitrate de fer, dans la teinture pour bleus et pour noirs, divers produits, très-différents par leur composition et leurs propriétés; l'irrégularité des résultats obtenus par l'emploi successif de ces produits oblige fréquemment le teinturier à préparer lui-même son mordant.

Les deux préparations suivantes donnent, d'après l'auteur, de très-bons résultats.

I. On verse dans de grandes terrines de grès 5 litres d'eau, 3 kilogr. d'acide nitrique (jaune) à 36° et 1kil,500 d'acide chlorhydrique; à ce mélange on ajoute, par petites portions, et en remuant constamment, 16kil,500 de sulfate de fer, qui déterminent un abondant dégagement de vapeurs nitreuses. Chaque addition de sulfate de fer ne doit être faite que lorsque les portions précédentes sont entièrement dissoutes; lorsque cette dissolution ne s'effectue plus à froid, on chauffe le mélange au bain-marie en entretenant la température jusqu'à ce que les 16kil,500 soient ajoutés. On verse alors le tout, y compris le dépôt jaune qui s'est formé, dans une chaudière en fonte, et on fait bouillir rapidement, puis on dirige la solution dans de grands tonneaux où on l'abandonne à elle-même. On obtient ainsi une dissolution limpide, d'un beau rouge brunâtre et qui marque 50°B. Le dépôt jaune, consistant essentiellement en sous-sulfate ferrique, sert à la préparation du rouge d'Angleterre.

Il arrive fréquemment que la dissolution claire, abandonnée longtemps à elle-même, se prend en une bouillie jaune; il suffit de la chauffer à 100° pour lui rendre sa limpidité.

Ce caractère, que beaucoup de teinturiers considèrent comme un indice de mauvaise fabrication, prouve au contraire que le mordant est saturé et qu'il ne renferme ni excès d'acide, ni sels ferreux.

II. Le mordant connu sous le nom de *nitrate de fer pur*, est préparé par l'action d'un mélange de 2 part. d'acide nitrique jaune à 36° B., et d'une partie d'eau sur du fer en copeaux, que l'on ajoute peu à peu à l'acide, en prenant toutes les précautions voulues pour que la réaction ne soit pas trop énergique et que la température ne s'élève

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXV, p. 147.

point. On laisse la liqueur en contact avec un excès de fer ; elle finit par marquer 38 à 40°B.

Solubilité du sulfate de calcium dans les dissolutions de sucre, par **M. SOSTMANN** (1).

Le sucre brut renferme souvent des quantités notables de sulfate de calcium; l'auteur s'est assuré par des expériences directes que les solutions de sucre dissolvent ce sel en quantité d'autant plus grande qu'elles sont plus concentrées, que leur contact est plus prolongé et la température plus élevée. Les solutions sucrées, séparées de l'excès de plâtre et soumises à une ébullition prolongée, abandonnent de nouveau une partie du sulfate qu'elles tenaient en dissolution, et qui se trouve alors mélangé à l'écume.

Caractère distinctif de l'alcool phénylique et de la créosote du goudron de bois de hêtre, par **M. Hermann RUST** (2).

On emploie fréquemment en pharmacie un mélange de collodion et de créosote. Ce mélange, préparé avec 10 part. de collodion et 15 part. d'acide phénique, forme une masse gélatineuse qui atteint parfaitement le but qu'on se propose; la créosote du goudron de bois de hêtre se mélange avec le collodion en donnant une solution claire, mais ne forme pas avec lui de masse gélatineuse. Ce caractère distingue parfaitement les deux substances.

Un autre caractère observé par M. Hager est le suivant : on prend une solution de perchlorure de fer et on y ajoute de l'ammoniaque pure jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord et se dissout ensuite, devienne persistant. Cette liqueur donne avec l'acide sulfurique une coloration bleue ou violette, et avec la créosote du goudron de bois de hêtre une coloration d'abord verte et ensuite brune.

Sur l'emploi des marcs de raisin, par **M. ILGEN** (3).

Les marcs de raisin ont été utilisés jusqu'ici soit dans la préparation du vinaigre et des acétates de cuivre, soit comme engrais ou comme source de potasse. On peut en tirer un profit avantageux en les calcinant en vase clos; on produit ainsi un charbon doué d'une belle cou-

(1) *Zeitschrift des Vereines für die Rübenzucker-Indust. im Zollvereine*, 1865, p. 517.

(2) Dingler's, *Polyt. Journ.*, t. CLXXXV, p. 165.

(3) Dingler's, *Polyt. Journ.*, t. CLXXXV, p. 194.

leur noire et qui est vendu pour les usages de la peinture ou de l'impression sous le nom de noir de Francfort.

L'auteur a cherché à utiliser tous les produits de cette calcination et a réussi à obtenir d'une part le noir de Francfort, et d'autre part un gaz éminemment propre à l'éclairage et au chauffage; il obtient comme produits accessoires de l'acide pyroligneux, des eaux ammoniacales et un goudron d'où l'on peut retirer par les procédés connus des huiles hydrocarbonées, de l'acide phénique, de la paraffine, etc.

La fabrication du gaz de marc de raisin peut être réalisée dans toutes les usines à gaz de houille et avec les mêmes appareils. Il est bon d'opérer dans les conditions suivantes : les marcs doivent être privés d'alcool, ne pas être moisis et être complétement secs. Cette dessiccation se fait aisément à l'air libre, et elle donne de meilleurs résultats, au point de vue de la nature du gaz obtenu, que la dessiccation à une température même peu élevée. Les cornues à gaz sont chargées avec ces marcs façonnés en mottes (on en met 20 à 40 kilogr. par cornue, selon la grandeur), puis fermées immédiatement et lutées. Le dégagement de gaz commence promptement et dure une heure à une heure et demie; lorsqu'il a complétement cessé, on ouvre les cornues, on retire le résidu de la calcination; et comme ce charbon est extrêmement léger et poreux, il faut le faire tomber, au sortir de la cornue, dans des tambours en tôle qu'on puisse hermétiquement fermer, et encore mieux le recevoir dans des vases pleins d'eau. Si l'on ne prenait pas ces précautions, le charbon se consumerait très-promptement au contact de l'air.

Le gaz obtenu est purifié au moyen de la chaux éteinte; il possède un pouvoir éclairant généralement plus considérable que celui du gaz de la houille, surtout lorsque les marcs sont dans les conditions mentionnées plus haut. Les grains des marcs donnent deux fois plus de gaz que les râfles.

Pour préparer le noir de Francfort avec le charbon provenant de la distillation des marcs de raisin, on épuise ce charbon à l'eau bouillante et l'on en extrait ainsi tous les sels de potasse solubles. Après ce traitement, il est broyé à la meule et soumis ensuite à une digestion avec de l'acide chlorhydrique concentré, qui dissout le carbonate et le phosphate de calcium que renferme toujours le produit. Ces eaux acides sont décantées, saturées avec les eaux ammoniacales provenant du goudron, et vendues comme engrais liquide.

Le noir, ainsi purifié, est convenablement lavé à l'eau; il ne contient plus alors d'autres impuretés que de la silice, mais en quantité

trop faible pour pouvoir nuire à la beauté de sa couleur; on obtient en noir environ le quart du marc consommé.

Lorsqu'on ne reçoit pas le contenu des cornues dans des vases pleins d'eau, le charbon se trouve toujours mélangé de cendres; le moyen de purification le plus simple consiste à le soumettre, après son refroidissement, à l'action d'une ventilation qui enlève promptement ces cendres, beaucoup plus légères que le charbon lui-même.

Dans cette préparation, il est bon de chauffer les cornues à une basse température; le rouge sombre est suffisant. Lorsqu'on les chauffe au coke, la température est trop élevée et l'on produit, avec un rendement en gaz très-abondant, un noir d'une couleur grisâtre, au lieu de ce ton bleuté qui est le seul recherché.

Les avantages de la fabrication que nous venons de décrire consistent, d'après l'auteur :

1° En un rendement très-avantageux en gaz et en couleur;

2° La matière première est abondante et facile à se procurer;

3° Économie notable dans les frais de distillation, en raison de la basse température à laquelle il faut opérer;

4° Usure minime des cornues.

Enfin, comme les appareils nécessaires à cette fabrication sont les mêmes que ceux usités dans la fabrication ordinaire du gaz, on peut, selon les circonstances, utiliser soit la houille, soit les marcs de raisin.

Sur quelques corps gras provenant des Indes Orientales, par M. C. OUDEMANS (1).

— Suite (2). —

Huile de Thevetia nereifolia.— Les graines desséchées de la plante ne fournissent que 12 p. °/₀ de graine décortiquée; celles-ci, desséchées à 190°, donnent par expression environ 41 p. °/₀ d'huile, et par le traitement au moyen de la benzine, 57 p. °/₀. Cette huile, qui est liquide à la température ordinaire (25°), est d'une odeur agréable. Elle n'est pas siccative, et renferme 63 p. °/₀ de trioléine et 37 p. °/₀ de tripalmitine et de tristéarine.

Indépendamment de cette huile, les graines renferment un glucoside que l'auteur nomme *thévétine.*

Huile de Cerbera odollam. — Cette huile est vénéneuse, ce qui tient à la présence d'un glucoside cristallisable qu'elle renferme, la *cerbé-*

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. c, p. 407 (1867), n° 7.

(2) Voir la première partie dans ce volume p. 121 (août 1867).

rine, qui s'en dépose peu à peu lorsqu'on dissout l'huile dans une très-petite quantité d'alcool. Les fruits d'où provient cette huile en fournissent, après décortication et dessiccation, 57,8 p. °/₀ lorsqu'on les traite par la benzine, et 45 p. °/₀ par expression. L'huile renferme 62 p. °/₀ de trioléine et le reste est de la tripalmitine et de la tristéarine.

Huile de Samadera indica. — Elle est amère, d'un jaune pâle et non siccative. Elle s'oxyde fortement à l'air, mais ne donne que peu d'élaïdine lorsqu'on la traite par l'acide azoteux. Elle renferme 84 p. °/₀ de trioléine et 16 p. °/₀ de tristéarine et de tripalmitine.

Huile de Gossampinus albus. — La graine qui fournit cette huile renferme du coton qu'on utilise à Java comme étoupe, sous le nom de Kapok. L'huile qui en provient (la graine en fournit 18,57 p. °/₀) est jaunâtre, limpide, non siccative et très-différente, par conséquent, de l'huile de coton qui est brune et d'un rancissement très-rapide. Elle renferme 75 p. °/₀ de trioléine et 25 p. °/₀ de tripalmitine et de tristéarine.

Graisse de Terminalia Catappan. — Masse blanche, solide (à 15°), d'une odeur de rance; elle renferme 46 p. °/₀ de tripalmitine et de tristéarine, et 54 p. °/₀ de trioléine.

Huile de Brucea sumatrana. — Extraite par l'éther, cette huile est verte; extraite par le sulfure de carbone, elle est jaune; elle contient 67 p. °/₀ de trioléine, 33 de tristéarine et de tripalmitine.

Huile de Calophyllum inophyllum. — Les fruits de cette plante donnent une huile d'un jaune-verdâtre qui perd sa couleur verte lorsqu'on l'agite avec l'alcool; son odeur est désagréable. Elle renferme 58 p. °/₀ de trioléine et 42 de tristéarine et de tripalmitine.

Sur une huile solide, de qualité supérieure, provenant de Surinam, par M. C. OUDEMANS (1).

Il existe à Surinam un genre de palmiers, portant des fruits très-durs, que les Français désignent sous le nom de *graine-roche*; ces fruits, de la grosseur d'un œuf, sont bivalves et d'un aspect analogue à celui des noyaux de pêche; l'amande pèse 13 grammes environ, et l'écorce, 67 grammes. Exprimés à la température de 60 degrés, ils donnent 47 p. °/₀ de matière grasse, tandis que l'éther en extrait environ 60 p. °/₀. La matière grasse, obtenue par expression, fond à 25°; sa

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. C, p. 424 (1867), n° 7.

saveur est très-agréable. Elle renferme environ deux parties égales de trioléine et de tripalmitine.

Sur l'emploi de la paraffine dans la fabrication des bougies, par M. PERUTZ (1).

Le point de fusion des paraffines du commerce est très-variable; dans la fabrication des bougies de paraffine, dont le point de fusion se trouve entre 46 et 58°, on est obligé d'y ajouter 18 à 20 p. % de stéarine. Lorsque leur point de fusion est plus élevé, cette addition peut être complétement supprimée en hiver et ramenée à 1 ou 2 p. % en été.

Comme les bougies stéariques, les bougies de paraffine doivent être coulées à une température aussi basse que possible et promptement refroidies. Pour les obtenir transparentes, il est convenable de les couler lorsque la paraffine est à une température de 50 à 60°, en se servant de moules chauffés à 70°. La température des moules doit toujours être supérieure à celle de la paraffine liquide à couler lorsqu'on veut obtenir des bougies transparentes.

Sur l'emploi de la glycérine dans les moulages, par M. le doct. HOFMANN (2).

L'auteur propose l'emploi de la glycérine dans la fabrication des objets moulés dans des matrices en plâtre. Jusqu'ici on se servait d'une dissolution de savon pour empêcher l'adhérence du moule; mais on a remarqué, depuis quelque temps, que les savons du commerce ne donnent plus de bons résultats et que les objets moulés ne se séparent plus de la matrice qu'avec la plus grande difficulté; cela tient-il à une fabrication moins parfaite du savon, ou à l'emploi plus fréquent des savons d'oléine qui auraient des propriétés particulières? On l'ignore.

L'auteur a essayé de remplacer le savon par la glycérine, sans résultat satisfaisant; mais, en commençant par recouvrir le moule d'une couche de savon, puis cette couche de savon de glycérine, au moyen d'un pinceau, il a obtenu des résultats tout à fait remarquables et qui ne donnent plus jamais lieu à aucun accident.

(1) Jacobsen's *Repertorium*, et Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXV, p. 84.
(2) Boettger's, *Polyt. Notizblatt*, 1867, n° 10.

Fabrication du carmin d'indigo, par **M. Max ROESLER** (1).

Le carmin d'indigo (sulfindigotate de sodium ou de potassium) est préparé, comme chacun le sait, en dissolvant l'indigo dans l'acide sulfurique et précipitant cette solution au moyen d'une eau chargée de sel, dans laquelle les sulfindigotates alcalins sont insolubles.

Le choix de l'indigo sur lequel on veut opérer n'est pas indifférent : le prix de cette matière est en général en rapport avec la quantité d'indigotine pure qu'elle renferme, mais il est bien plus avantageux d'employer les qualités d'indigo les plus fines, parce que, pour la préparation d'un beau carmin, on évite ainsi des purifications et des lavages très-nombreux, qui se traduisent finalement par des dépenses assez élevées. Les caractères d'un bon indigo sont connus : il doit être poreux, léger, clair ; mais ces caractères physiques ne doivent pas contenter un fabricant habile qui devra toujours, en prélevant un échantillon moyen sur la marchandise qui lui est offerte, s'assurer, par l'une des méthodes connues, de sa richesse en indigotine.

Le carmin consiste en une pâte bien uniforme, sans grumeaux, d'une belle couleur cuivrée ; étendu sur une lame de verre et regardé par transparence, il doit être d'un bleu pur, avec une pointe violette.

La *pulvérisation* de l'indigo est la première opération de cette fabrication. L'auteur dépose l'indigo par 5 kilos à la fois dans un tambour de bois convenablement fermé et dans lequel se trouvent trois boulets de 6 livres chacun ; ce tambour est fixé dans une caisse en bois, destinée à retenir les parcelles d'indigo qui pourraient s'échapper et qui autrement seraient perdues ; tout le système est mis en mouvement au moyen d'une manivelle qui passe par l'axe de la caisse, mais non par celui du tambour, de telle sorte qu'on obtient ainsi un mouvement excentrique. Après trois heures, l'indigo est pulvérisé. On le retire et on le fait passer à travers un tamis de soie, dont la finesse correspond à 100 fils par pouce carré. Les parties plus grossières qui ne peuvent traverser ce tamis sont mises de côté et doivent être soumises à un nouveau broyage.

La poudre ainsi obtenue doit maintenant être desséchée, afin que, dans le traitement suivant, l'eau qu'elle renferme toujours ne puisse, au contact de l'acide sulfurique, déterminer une élévation de température qui pourrait être nuisible. Cette dessiccation s'opère à la température de 60 ou 70°.

(1) Dingler's, *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXV, p. 66.

Lorsque l'indigo est sec et refroidi, on procède à la dissolution; c'est d'elle que dépend le résultat de la fabrication; on ne saurait donc y apporter trop de soins. M. Rœsler trouve avantageux d'opérer sur de très-petites quantités à la fois, parce que d'une part la main-d'œuvre est ainsi facilitée; d'autre part, s'il arrive un accident, la perte occasionnée ne porte ainsi que sur peu de produit.

La question de savoir s'il est plus avantageux de verser l'acide sulfurique sur l'indigo ou l'indigo dans l'acide sulfurique, a été souvent discutée. Il paraît préférable d'ajouter l'acide à l'indigo; la température s'élève moins, il se produit moins d'acide sulfureux, et, en fin de compte, la dissolution s'opère mieux. Quant à la nature de l'acide sulfurique, il est indispensable de s'assurer qu'il ne renferme point d'acide nitrique; dans tous les cas, il est bon d'y ajouter une petite quantité de sulfate d'ammoniaque. La concentration de l'acide mérite également l'attention du fabricant. L'acide à 66° n'a pas donné de bons résultats; plus l'acide est fort, meilleure est la dissolution. On s'est arrêté à un mélange de 4 p. 1/2 d'acide fumant et de 1 p. d'acide à 66°. Je dois dire néanmoins que plus le degré de l'acide est faible, plus la masse du carmin produit est violette par transparence.

On dispose dans des terrines, convenablement refroidies par de l'eau, 500 grammes d'indigo pulvérisé, puis on y verse $1^{kil.}$,377 du mélange des deux acides préalablement refroidi; à l'aide d'un fort bâton de verre, on remue la masse d'abord lentement, ensuite plus vite, de façon à bien délayer tout l'indigo et à éviter la formation de grumeaux. Après une demi-heure environ, le tout forme une pâte bien lisse, presque noire; on remue alors plus lentement et on ajoute une seconde portion d'acide égale à la première; lorsque le mélange mousse fortement et qu'il se dégage beaucoup d'acide sulfureux, c'est un mauvais signe; c'en est un bon, au contraire, lorsque, le mélange complet étant effectué, il se forme à sa surface une écume épaisse de petites bulles de gaz et qu'il s'épaissit peu à peu. A la vérité, ce mode de dissolution de l'indigo est pénible, puisqu'un ouvrier ne peut guère en préparer ainsi que 50 kilos, mais on obtient toujours de bons résultats. A ce moment, la transformation de l'indigo est loin d'être effectuée, et si on lui faisait subir immédiatement les opérations subséquentes, on n'aurait qu'un bien mauvais résultat. Il faut abandonner les terrines, recouvertes pour les protéger de la poussière, pendant 14 jours, en ayant soin de remuer de temps à autre, et en les chauffant légèrement pendant les derniers jours. Le tout s'est alors transformé en un mélange épais, recouvert d'une couche plus liquide.

Le résultat final est d'autant meilleur que la solution a été abandonnée plus longtemps à elle-même.

On procède alors à la *précipitation*. Dans de grandes cuves, on verse le contenu de 5 terrines, soit par conséquent $2^{kil.},5$ d'indigo et $13^{kil.},77$ d'acide sulfurique. On y ajoute 135 litres d'eau froide, bien pure; puis peu à peu une solution concentrée de sel marin (à 1,17 de densité, 23° B.), jusqu'à ce que toute la matière colorante soit précipitée : autrefois, l'auteur se servait comme précipitant de carbonate de sodium, mais il arrivait ainsi, non-seulement à un prix de revient plus élevé, mais encore à une perte de temps très-grande, due à l'effervescence considérable qu'accroît la réaction de l'acide sur le carbonate. Il a fallu naturellement changer le mode de filtration, puisque l'acide chlorhydrique, mis en liberté dans la réaction, attaque trop énergiquement les filtres tendus, dont on s'était servi jusqu'alors. La solution du sel est préparée facilement en disposant, dans des cuves pleines d'eau et munies à leur partie inférieure d'un robinet de vidange, de grands filtres de feutre que l'on remplit de sel; la solution s'effectue peu à peu et les portions les plus denses gagnant le fond; on arrive promptement et sans frais à avoir constamment une liqueur saturée toute prête.

La *filtration* est effectuée dans des caisses munies d'un double fond percé de trous et sur lequel repose le filtre que l'on a eu préalablement soin de bien tremper dans l'eau; on fait arriver sur ce filtre le liquide acide avec le précipité en suspension; il faut avoir soin de reverser les premières liqueurs filtrées sur le filtre jusqu'à ce que celui-ci soit complétement garni et ne laisse plus passer de précipité; les liqueurs doivent être d'un vert noirâtre.

Lorsqu'on précipite par la soude, les liqueurs sont concentrées et amenées à cristallisation. Lorsqu'au lieu de précipiter à l'aide du sel marin, on emploie du chlorure de potassium, on obtient du sulfindigotate de potassium; mais ce dernier est moins estimé à cause de sa solubilité moindre.

La filtration terminée, on replie le filtre sur lui-même et on soumet les gâteaux ainsi obtenus à une pression ménagée; le carmin que l'on en retire est alors bon pour certains usages; mais lorsqu'il s'agit de livrer un produit destiné à fournir des nuances très-pures, il faut encore le soumettre à diverses opérations.

On délaye le précipité fourni par $2^{kil.},5$ d'indigo dans 125 litres d'eau bouillante; on mélange bien le tout à l'aide de grandes spatules en bois, puis on y ajoute $2^{kil.},5$ d'acide sulfurique à 66°. Quoique cette

proportion d'acide ne dissolve pas toujours tout le carmin, elle est suffisante pour l'amener à une extrême ténuité et pour maintenir, à la précipitation suivante, toutes les impuretés en dissolution.

Cette seconde précipitation se fait au moyen d'un mélange de 2$^{kil.}$,5 de soude à 90° et d'une quantité égale de sel marin par kilogramme d'indigo; on remue avec soin, puis on laisse refroidir et on filtre. Il est convenable d'opérer cette seconde filtration sur de grands filtres de 2 mètres carrés environ, tendus sur des supports en bois; les eaux-mères sont d'un vert sale.

A l'aide d'une spatule en bois, on râcle fréquemment les filtres de manière à hâter la filtration, qui est suffisamment avancée après deux jours; puis on lave le produit jusqu'à ce que les eaux paraissent d'un bleu pur. A ce moment le produit est bon à livrer; il n'y a plus qu'à le soumettre à l'action de la presse pour lui donner la concentration voulue.

Pour les produits de toute première qualité, on pousse la purification encore plus loin; on délaye le précipité dans 30 litres d'eau bouillante par kilogramme d'indigo et on le précipite par du sel. Après refroidissement, on filtre et on laisse égoutter. Quoique la main-d'œuvre occasionnée par ces divers lavages en cuve soit assez élevée, il est préférable d'opérer ainsi plutôt que de laver sur les filtres, parce que jamais on n'arrive à des lavages aussi parfaits.

Si, au lieu d'indigo très-fin, on s'est servi d'indigo de seconde qualité, ces lavages doivent être multipliés; il faut en tout cas les prolonger jusqu'à ce que les eaux-mères paraissent d'un bleu pur.

Le carmin est alors recueilli et soumis dans des filtres de toile à l'action de la presse; lorqu'il est suffisamment concentré, on le recueille et on y ajoute une certaine quantité de glycérine qui lui conserve le degré d'humidité voulu.

1 kilogr. d'indigo fournit environ 10 kilogr. de carmin.

Les filtres qui servent dans ces diverses opérations doivent être fréquemment lavés; ces eaux de lavage rentrent dans la fabrication.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 6 DÉCEMBRE 1867.

Présidence de M. Debray.

M. BERTHELOT présente un thermomètre d'une disposition spéciale pour l'évaluation des températures supérieures à l'ébullition du mercure, et indique les conditions du fonctionnement de cet instrument.

M. CLOEZ expose un nouveau procédé de détermination de l'oxygène en dissolution dans les eaux.

M. SCHEURER-KESTNER adresse une note *sur un stannate de soude cristallisé.*

M. WILLM offre à la Société, au nom de M. le professeur WELTZIEN et en son nom, une brochure intitulée : *Aperçu systématique des combinaisons dites inorganiques* (édition française publiée avec le concours de M. Willm).

M. DE CLERMONT fait hommage à la Société, de la part de M. PELTZER, d'une brochure en allemand intitulée : *Sur les substitutions de l'acide parabenzoïque et de l'acide anisique.*

M. E. KOPP adresse une note imprimée *sur l'emploi de la nitroglycérine dans les carrières* (1).

Le même auteur adresse une brochure imprimée *sur les perfectionnements apportés au traitement de la garance et à la fabrication de ses extraits pour l'impression.*

M. James DANA adresse une note imprimée *sur la nomenclature minéralogique,* et une notice imprimée *sur la cristallogénie et la cristallographie,* notamment sur le groupe des feldspaths.

M. Gustave HINRICH, professeur à l'université d'Iowa (Etats-Unis d'Amérique), adresse un résumé imprimé en français de son *Programme d'atomécanique* ou *la chimie considérée comme la mécanique des panatomes.*

(1) Un extrait de ce travail a déjà paru dans ce Recueil, d'après les *Comptes rendus de l'Académie des sciences.*

M. Kupferschlæger adresse de Liége une note imprimée *sur les modifications apportées au procédé de* M. Margueritte *pour le dosage volumétrique du fer*. Cette méthode consiste à opérer le dosage du fer par l'hypermanganate de potasse dans une liqueur où le chlorure de fer a été préalablement amené à l'état de sulfate ferreux.

M. Debray et M. Leblanc font observer que cette modification reproduit la teneur d'une communication faite à la Société sur le même sujet par M. Terreil (séance du 7 décembre 1866, t. VII de ce Recueil, p. 1 [1867]).

SÉANCE DU 20 DÉCEMBRE 1867.

Présidence de M. Debray.

MM. Birnbaum et Géromont, à Carlsruhe, sont nommés membres non résidants.

M. Lauth, au nom de MM. Scheurer-Kestner et Rosenstiehl, expose des recherches *sur la composition des résidus provenant du grillage des pyrites.*

M. Lamy et M. Lemoine présentent quelques observations au sujet de cette communication.

M. Berthelot expose quelques recherches sur les propriétés de l'oxysulfure de carbone découvert par M. Than.

M. Cornu présente quelques considérations *sur les volumes moléculaires des composés organiques* et sur les liaisons qu'ils présentent avec les volumes moléculaires de leurs éléments constituants.

M. P. Bérard communique le résultat de ses recherches *sur la cire de Carnauba.*

M. Gautier expose ses recherches sur les nitriles et particulièrement sur une combinaison de nitrile et d'alcool.

M. le Dr Thiercelin, avant de commencer à traiter la question de l'extraction de l'iode des eaux-mères du nitrate de soude naturel, présente quelques considérations sur le gisement du nitrate de soude au Pérou.

La correspondance imprimée se compose des pièces suivantes :

Recherches sur plusieurs molybdates nouveaux ou peu connus et sur les principaux fluoxymolybdates, par M. Marc Delafontaine.

Sur une nouvelle méthode d'essai des matières plombeuses et des minerais de plomb, par M. Antoine Mascazzini.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur un nouveau thermomètre pour la mesure des températures élevées, par M. BERTHELOT.

J'ai l'honneur de présenter à la Société un *nouveau thermomètre pour l'évaluation des températures supérieures au point d'ébullition du mercure.*

Ce thermomètre se compose d'un réservoir en verre dur, cylindrique, de 4 centim. cubes de capacité environ; le réservoir est soudé à sa partie supérieure avec une tige capillaire, dont le diamètre intérieur est égal à un cinquième de millimètre ou voisin de cette largeur. Cette tige doit être d'un diamètre intérieur sensiblement uniforme, ce que l'on vérifiera avec grand soin. Elle s'élève d'abord presque verticalement, sur une longueur de 200 millimètres, puis elle se replie à angle droit, descend verticalement sur une longueur de 720 à 730 millimètres, se recourbe de nouveau et remonte de 20 millimètres, pour se souder finalement avec un réservoir sphérique d'un diamètre égal à 30 millimètres et ouvert à sa partie supérieure.

La longue branche verticale est fixée sur une règle plate, divisée en millimètres et qui peut glisser le long de la tige. Le tout est porté sur un pied très-solide.

Pour construire le thermomètre, on soude le réservoir cylindrique à la tige, en le laissant ouvert aux deux bouts; on y détermine une aspiration continue pendant que l'on chauffe fortement le réservoir sphérique et la tige sur toute sa longueur, afin de la dessécher. On ferme alors le réservoir cylindrique et on laisse refroidir. Ce résultat atteint, on verse du mercure dans le réservoir sphérique et on y fait le vide à 20 centimètres environ, de façon à faire sortir une portion de l'air du réservoir cylindrique. En rétablissant la pression atmosphérique, le mercure s'élève dans la partie capillaire jusqu'à une certaine hauteur.

En plaçant le réservoir cylindrique tour à tour dans la glace fondante, dans l'eau en ébullition, enfin dans le mercure et dans le soufre bouillants, on détermine les points 0, 100, 350 et 440°. A l'aide de ces quatre points, rapportés à l'échelle de la règle, on trace la courbe des températures sur un papier quadrillé, et l'on reporte les nombres obtenus sur la règle, parallèlement à la colonne des millimètres.

Ces nombres sont relatifs à la pression atmosphérique pour laquelle ils ont été déterminés. Mais si la pression change, il suffit de déterminer de nouveau un seul d'entre eux, le point 0 ou le point 100, par exemple, et de faire glisser la règle le long de la tige, de façon à faire coïncider ce point avec l'indication correspondante écrite sur la règle. Cette précaution doit être observée chaque fois que l'on se sert de l'instrument.

On se sert de cet instrument, comme d'un thermomètre à mercure ordinaire, pour déterminer les hautes températures, pour faire les distillations fractionnées au-dessus de 330° et jusqu'a 500°, etc. Sa sensibilité est à peu près la même que celle d'un thermomètre à mercure de même volume, pourvu que l'on ait soin d'amener chaque fois, par une série de petits chocs, la colonne mercurielle à un niveau normal. Le thermomètre indique les températures avec une erreur moindre que deux ou trois degrés, pourvu que la tige capillaire soit d'un calibre sensiblement uniforme.

Ce thermomètre peut également servir pour les températures inférieures au point de congélation du mercure.

Enfin, en construisant le réservoir et la première portion de la tige en porcelaine, on pourrait l'employer pour les températures supérieures à 500°, jusqu'à 1000° et au delà.

La forme décrite est celle d'un thermomètre destiné à faire des distillations; mais il est clair que l'on peut donner au réservoir cylindrique et aux deux premières portions de la tige telle direction que l'on veut, en vue des applications.

L'exactitude de l'instrument repose sur deux conditions fondamentale, savoir : la construction empirique de la courbe des températures à l'aide de points fixes déterminés par expérience, et la petitesse relative de la masse d'air contenue dans la partie capillaire comparée à la masse d'air du réservoir cylindrique, petitesse telle que les variations de la température ambiante, lesquelles agissent sur le volume de la première masse, n'exercent en définitive qu'une influence négligeable sur les indications du thermomètre.

A l'aide de cet instrument, j'ai pu exécuter des séries de distillations fractionnées sur le goudron de houille, au-dessus de 330 et jusque vers 450°. J'ai reconnu que ce goudron dégage lentement de l'hydrogène, se boursoufle et se change en matière charbonneuse, vers 450°, température qui est celle de la décomposition commençante de la plupart des composés organiques réputés les plus stables.

J'ai vérifié de nouveau l'invariabilité du point d'ébullition du soufre.

J'ai constaté le point d'ébullition du rétène, $C^{36}H^{18}$, lequel est situé à 390°, le point d'ébullition de la naphtaline perchlorée, à 403°, etc.

Cet instrument est construit par M. Alvergniat, avec son adresse bien connue.

Sur un stannate de sodium cristallisé, par M. A. SCHEURER-KESTNER.

MM. Moberg et Rammelsberg ont montré que lorsqu'on évapore une dissolution de stannate de sodium, on obtient des cristaux renfermant 3 molécules d'eau :

$$SnNa^2O^3 + 3H^2O.$$

D'après M. Haeffely, en redissolvant ces cristaux dans leur eau-mère, la dissolution fournit au bout de quelque temps une nouvelle cristallisation d'un sel renfermant 8 molécules d'eau.

J'ai obtenu une cristallisation différente de celles-ci en exposant à une basse température une dissolution peu concentrée de stannate de sodium pur. Dans ces conditions, il se forme des prismes magnifiques ayant plusieurs centimètres de longueur. Ces prismes sont très-efflorescents. Leur dissolution se trouble dès qu'on la chauffe vers 80°, et il se forme un dépôt blanc d'un métastannate. On peut empêcher cette décomposition en ajoutant de l'hydrate de sodium à la dissolution.

A l'analyse, ces cristaux ont fourni les nombres suivants :

2gr,912 ont perdu à la calcination 1gr,351 ; 5gr ont fourni 1gr,769 de sulfate de sodium; 2gr,5 ont produit 0gr,752 d'étain métallique.

Ces résultats donnent en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Etain	30,0	30,08
Sodium	11,6	11,76
Eau	46,5	46,00

nombres qui correspondent à la formule :

$$SnNa^2O^3 + 10H^2O.$$

Je n'ai pu obtenir ces cristaux qu'en employant des dissolutions de stannate de sodium pur.

La présence de sels étrangers, et surtout celle d'un excès d'hydrate de sodium, entrave la cristallisation.

Sur l'alcoolate de baryte, par M. BERTHELOT.

Dans le cours de mes expériences sur la formation de l'éthylformiate de baryte, composé isomère du propionate, que j'ai préparé en

faisant réagir à froid l'oxyde de carbone sur une solution alcoolique de baryte(1), j'ai constaté que l'alcoolate de baryte offrait une composition semblable à celle des alcoolates obtenus par la réaction des métaux alcalins sur l'alcool absolu :

Alcoolate de baryte	$C^4H^5BaO^2$
Alcool sodé	$C^4H^5NaO^2$.

En d'autres termes, les éléments de l'eau sont séparés de l'alcool par la baryte, au moment de la combinaison.

Cet alcoolate peut être obtenu en faisant bouillir une solution alcoolique de baryte : il se sépare sous forme insoluble. On le décante et on le dessèche rapidement à 100°, dans un courant d'hydrogène *absolument sec.*

La dernière opération est délicate ; la moindre négligence la compromet.

J'ai dosé l'alcool et la baryte régénérés par l'action de l'eau sur le composé. Ils ont fourni :

	Baryte	68,0
	Alcool	39,0
		107,0
La formule exige :	BaO	67,4
	Alcool	40,5
		107,9

On remarquera que la somme de l'alcool et de la baryte est supérieure au poids du composé primitif, ce qui démontre l'élimination des éléments de l'eau dans la formation dudit composé.

En laissant cet alcoolate en contact avec une portion seulement de son eau-mère, il se redissout pendant le refroidissement et fournit une liqueur plus concentrée que la dissolution primitive. J'ai ainsi obtenu des liqueurs renfermant jusqu'à 2 gr. 138 de baryte anhydre dans 10 centimètres cubes. La densité était égale à 1,031 à 9° ; ce qui indique une contraction considérable.

Sur l'oxydation des acides organiques, par M. BERTHELOT.

En oxydant l'acétylène, l'éthylène et leurs homologues, par le permanganate de potasse, j'ai constaté la formation de l'acide oxalique et, en général, des acides bibasiques renfermant la même proportion de

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. v, p. 1 (1866).

carbone que le carbure (1). Cependant la formation de l'acide bibasique normal, correspondant à chaque carbure, est toujours accompagnée par celle des acides homologues, bibasiques et monobasiques, qui renferment une moindre proportion de carbone.

Cette remarque s'applique d'ailleurs, comme on sait, à la plupart des oxydations des principes organiques.

L'interprétation du fait m'a paru devoir être cherchée dans une double série de phénomènes. D'une part, l'acide bibasique normal se dédouble en partie, à l'état naissant, en acide monobasique inférieur et acide carbonique :

$$C^6H^4O^8 = C^4H^4O^4 + C^2O^4.$$

Acide malonique. Acide acétique. Acide carbonique.

D'autre part, l'acide monobasique ainsi produit s'oxyde à son tour, à l'état naissant, pour se changer en acide bibasique correspondant :

$$C^4H^4O^4 + 3O^2 = C^4H^2O^8 + H^2O^2$$

Acide acétique. Acide oxalique.

La même chaîne de réaction se reproduit ensuite sur le nouvel acide bibasique.

Cette interprétation est la traduction fidèle des faits observés. Toutefois, il m'a semblé qu'elle prendrait un caractère plus démonstratif si l'on réussissait à changer directement les acides monobasiques en acides bibasiques correspondants, par la réaction même du permanganate.

C'est en effet ce que j'ai vérifié.

Aucun acide organique, et même aucun principe organique, ne résiste d'une manière définitive au permanganate de potasse, ni en solution acide, ni en solution alcaline ; mais la durée des réactions varie beaucoup, suivant les corps mis en expérience, circonstance qui permet d'isoler les produits successivement formés.

Entrons dans le détail.

Acide formique: $C^2H^2O^4$. — On admet en général que l'acide formique est oxydé par le permanganate en solution alcaline, tandis qu'il résiste à une liqueur acide. Or j'ai observé, d'une part, que l'oxydation dans une liqueur alcaline n'est pas immédiate, de telle façon qu'en opérant à froid et avec des solutions peu alcalines on peut arriver à constater certaines productions d'acide formique. D'autre part, l'acide

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 125 (1867).

formique, mis en ébullition avec le permanganate rendu fortement acide par l'acide sulfurique, le décolore assez rapidement. L'emploi de ce réactif pour doser l'acide formique exige donc des ménagements.

Acide acétique : $C^4H^4O^4$. — L'acide acétique semble, au premier abord, sans action sur le permanganate, rendu acide ou alcalin.

Cependant, si l'on chauffe à 100°, au bain-marie, un ballon à long col renfermant de l'acide acétique et une solution étendue de permanganate neutre, la réduction ne tarde pas à se manifester. Au bout de 15 à 20 heures, elle est déjà considérable; elle produit seulement de l'eau et de l'acide carbonique.

L'acétate de soude, dissous dans une solution neutre de permanganate de potasse, n'exerce à froid aucune action sensible pendant les premiers jours. Cependant, au bout de trois mois de contact, on obtient une réduction visible, avec production d'un peu de carbonate. A l'ébullition, la réduction est déjà notable au bout de quelques heures; elle le devient surtout si l'on opère en présence d'une quantité considérable de potasse. Au bout de 10 heures, à 100°, on observe la formation d'une quantité très-notable d'acide oxalique. Ainsi l'acide acétique, en solution alcaline, est changé lentement à 100°, par le permanganate, en acide oxalique :

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + 3O^2 = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^4H^2O^8} + H^2O^2$$

C'est précisément la réaction dont j'avais admis l'existence à l'état naissant; on voit qu'elle a lieu même sur l'acide acétique déjà formé, quoique avec plus de lenteur.

Acide oxalique : $C^4H^2O^8$. — On sait avec quelle promptitude l'acide oxalique est brûlé par le permanganate, dans une liqueur acide. J'ai reconnu qu'il pouvait être également oxydé dans une liqueur fortement alcaline, à 100°. Mais la réaction est excessivement lente et exige un grand nombre d'heures pour devenir notable : elle est négligeable dans la plupart des circonstances. Le fait même de son existence n'en est pas moins digne d'intérêt.

Les homologues des acides acétique et oxalique sont beaucoup plus oxydables par le permanganate, bien qu'ils présentent une certaine résistance à l'action de ce réactif.

Sans insister sur l'acide malonique, $C^6H^4O^8$, dont j'ai constaté la réaction lente à 100° sur le permanganate, soit acide, soit alcalin, je vais m'arrêter davantage sur les acides butyrique et succinique.

Acide butyrique : $C^8H^8O^4$. — L'acide butyrique est oxydé lentement

par le permanganate neutre. Mais j'ai surtout étudié l'oxydation dans une liqueur alcaline, afin de prévenir, autant que possible, la destruction des acides bibasiques. A cet effet, j'ai dissous 10 parties d'acide butyrique dans 1200 parties d'eau, en présence de 60 parties de potasse. Cette liqueur décolore peu à peu le permanganate, soit à froid, soit (et mieux) à 100°. J'ai prolongé l'expérience à 100°, pendant plusieurs jours, jusqu'à ce que l'acide butyrique eût détruit un peu plus que son poids de permanganate. La liqueur renfermait alors une quantité considérable de carbonate, d'oxalate, et une petite quantité de succinate, sans parler de l'acétate et du propionate.

Voici comment j'ai isolé ces divers acides. J'ai d'abord acidulé la liqueur par l'acide chlorhydrique; j'ai fait bouillir un moment, puis j'ai ajouté une goutte d'ammoniaque et précipité par le chlorure de calcium; le précipité obtenu était constitué par de l'oxalate de chaux, renfermant une petite quantité d'un sel analogue plus carboné, probablement de malonate. J'ai retiré de ce sel l'acide oxalique en nature.

D'autre part, j'ai filtré la liqueur séparée de l'oxalate et je l'ai évaporée au bain-marie, en éliminant successivement le chlorure de potassium par cristallisation. Le dernier résidu, amené ainsi à un très-petit volume et évaporé à sec, a été rendu fortement acide par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et agité à plusieurs reprises avec un volume considérable d'éther purifié. Ce dernier, évaporé à sec, a laissé un acide cristallin, doué des propriétés (cristallisation, sublimation) et des réactions de l'acide succinique. J'ai vérifié, en outre, la solubilité du sel calcaire dans l'eau et sa précipitation par l'alcool, les mêmes propriétés pour le sel magnésien, la précipitation du perchlorure de fer neutre par la solution du succinate de magnésie, etc.

La proportion d'acide succinique ainsi formé aux dépens de l'acide butyrique est très-peu considérable; ce que j'expliquerai tout à l'heure. Sa formation même, au moyen de l'acide butyrique, est le résultat essentiel sur lequel j'appelle l'attention :

$$\underset{\text{Acide butyrique.}}{C^8H^8O^4} + 3O^2 = \underset{\text{Acide succinique.}}{C^8H^6O^8} + H^2O^2.$$

Elle s'accorde, d'une part, avec la formation de l'acide succinique au moyen de l'acide butyrique et de l'acide azotique, observée par M. Dessaignes, et d'autre part, avec la formation de l'acide oxalique au moyen de l'acide acétique, signalée plus haut.

En même temps que l'acide succinique, prennent naissance les acides volatils, homologues inférieurs de l'acide butyrique, comme je m'en suis assuré dans un essai spécial et par l'analyse des sels de baryte obtenus au moyen des acides volatils, qui résultent d'une saturation fractionnée. Cette séparation s'exécute conformément à une méthode bien connue. Mais la proportion des acides propionique et acétique ainsi formés ne dépassait guère le cinquième du poids de l'acide primitif.

Pour expliquer ce faible rendement, il suffit de remarquer que les homologues de l'acide butyrique sont graduellement oxydés par le permanganate et changés en oxalate, puis en carbonate, dans les conditions de l'expérience. La quantité que l'on observe n'est donc que la différence des deux réactions.

Je vais établir que la même observation explique pourquoi l'acide succinique ne se manifeste qu'en proportion peu considérable.

Acide succinique : $C^8H^6O^8$. — En effet, l'acide succinique, bouilli avec une solution neutre de permanganate de potasse, la réduit lentement. La réduction s'opère également à 100°, en présence de l'acide sulfurique. En opérant en présence d'une grande quantité de potasse, j'ai observé déjà au bout de 2 heures, à 100°, la formation d'une production très-notable d'acide oxalique.

Je ne m'étendrai pas davantage sur ces résultats; ils justifient les interprétations exposées au début de cette note.

On voit, je le répète, que la réaction du permanganate de potasse sur les principes organiques est illimitée. On peut, en effet, parvenir à réduire ces principes entièrement, ou presque entièrement, en eau et en acide carbonique, à l'aide du susdit réactif. Comme exemple de ces réactions complètes, je citerai l'essence de térébenthine. En opérant à froid, dans une liqueur très-acide et par une réaction prolongée pendant un an, j'ai transformé le carbure, à peu près en totalité, en eau et en acide carbonique. J'ai fait une observation semblable sur l'acétone, en opérant à froid et dans une liqueur très-alcaline.

L'énergie oxydante que le permanganate de potasse manifeste à un si haut degré me paraît devoir être expliquée par des considérations thermochimiques. Elle pouvait être annoncée à l'avance. En effet, l'acide permanganique libre dégage une grande quantité de chaleur, lorsqu'il se décompose en oxygène et oxyde de manganèse; sa vapeur détone même spontanément. La quantité de chaleur dégagée dans l'oxydation d'un composé quelconque, au moyen de l'acide permanganique, est donc plus considérable que celle qui serait produite par

l'oxygène libre (1). Il résulte du fait cité plus haut que la quantité de chaleur produite dans une oxydation par le permanganate est également supérieure à celle qui serait produite, dans les mêmes conditions, au moyen du bioxyde de manganèse; c'est donc à tort que l'action du bioxyde de manganèse a été parfois assimilée à celle de l'acide permanganique; ce dernier est un oxydant plus énergique que le bioxyde de manganèse.

Les différences entre l'action du permanganate acide et celle du permanganate alcalin s'expliquent de même. Soit l'oxydation d'un corps, donnant naissance aux mêmes produits : on peut démontrer par le calcul que la quantité de chaleur dégagée par un poids donné de permanganate, dans une liqueur très-acide, est plus grande que la quantité de chaleur dégagée dans une liqueur très-alcaline (2).

On montrerait probablement de la même manière que l'acide permanganique l'emporte sur l'acide chromique, si l'on possédait les données thermochimiques convenables pour ce dernier acide. Je dis que cette prépondérance de l'acide permanganique est probable, parce que l'acide chromique n'exerce guère son action oxydante dans les liqueurs alcalines. Même dans les liqueurs acides, son action est plus limitée, comme il résulte des expériences de M. Chapman, comparées avec celles que je viens d'exposer.

Sur les nouveaux nitriles de la série grasse, par M. Armand GAUTIER.

— Suite (3). —

Les isomères des nitriles gras dont j'ai annoncé le premier la production lorsqu'on soumet à la distillation sèche les sels doubles analogues à celui qui a été obtenu pour la première fois par E. Meyer, en 1855 (4), en faisant réagir le cyanure d'argent sur l'iodure d'éthyle, ne peuvent s'obtenir ni purs, comme le prouvent les analyses que j'en ai publiées dans ce recueil, ni en quantité notable par la voie de la distillation sèche. Une très-grande partie du sel double se résinifie, se

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. VI, p. 295 et 296 (1866).

(2) Mais la quantité de chaleur dégagée par un même poids d'oxygène, fixé sur la matière oxydable, est vraisemblablement plus grande dans une liqueur alcaline que dans une liqueur acide.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, séance du 18 nov. 1867. — *Voir* les premières parties dans ce volume, p. 216 et 284.

(4) Thèse inaugurale de doctorat, Berlin : *De basibus organicis quæ arte gignuntur*.

boursouffle et se détruit; il est presque impossible d'obtenir ainsi, en particulier, le nouveau cyanure de méthyle.

J'ai trouvé maintenant un procédé qui permet de recueillir très-approximativement la quantité théorique des nouveaux nitriles à l'état de pureté parfaite.

Je chauffe pour cela entre 130 et 140° pendant quelques heures, en vase clos, un mélange de 2 molécules de cyanure d'argent avec 1 molécule d'iodure alcoolique, additionné des 2/5 de son volume d'éther. Le sel double s'étant produit, ce que l'on reconnaît à ce que l'éther se sépare à peine coloré de la masse cristalline, on prend celle-ci, on la broye, on la dessèche au bain-marie, et on lui ajoute la moitié de son poids de cyanure de potassium pur et une petite quantité d'eau. Le cyanure alcalin sépare le nitrile en produisant le sel double CyK,CyAg avec émission de chaleur, et on obtient le nitrile ainsi déplacé en distillant le tout au bain-marie ou au bain d'huile.

Pour le purifier, on le lave à l'eau froide salée, qui dissout une petite quantité de méthylamine, d'éthylamine, etc.; on le dessèche sur du chlorure de calcium, et on le rectifie; on s'aperçoit alors qu'il est presque absolument pur, exempt de divers corps difficilement cristallisables par le refroidissement, mais surtout d'une matière résineuse qui, malgré de très-nombreuses distillations, se sépare des nitriles formés par la méthode de distillation sèche, même au bout de cinq à six mois.

J'ai vainement essayé de remplacer le cyanure d'argent par divers autres cyanures, tels que ceux de zinc, de plomb, ou un mélange de cyanure d'argent et de potassium, enfin par le cyanure de potassium seul. Dans le cas des deux premiers, il se produit aussi des sels doubles, mais leur distillation ne donne naissance qu'à une petite quantité des nitriles anciens. Avec le cyanure de potassium et l'iodure ou le chlorure d'éthyle, on n'obtient qu'une faible quantité du nouveau nitrile.

Obtenus comme je viens de le dire, ces nitriles (auxquels on pourrait donner le nom qu'a bien voulu m'indiquer M. Berthelot, de *nitriles formyliques*, nom qui exprime bien leur liaison avec les formiates des monamines alcooliques dont ils sont les vrais nitriles) jouissent de propriétés et de réactions bien tranchées.

Le *nitrile formo-méthylique*

$$Az\left\{\begin{matrix}\text{Є}''\\ \text{Є}H^3\end{matrix}\right.$$

bout à 58-59° (l'acétonitrile Az $(C^2H^3)'''$ bouillant à 82°). C'est un corps incolore, bien fluide, d'une horrible odeur, amer à la gorge, qui rap-

pelle à la fois l'artichaut et le phosphore; son action sur l'organisme est des plus redoutables; elle produit aussitôt des nausées, de la céphalalgie, des vertiges.

Ce corps est un peu soluble dans l'eau et plus léger qu'elle.

Obtenu comme je viens de le dire, il est alcalin; mais après avoir été plusieurs fois lavé ou lorsqu'il est produit par la distillation sèche et qu'on le conserve longtemps pour laisser déposer la résine, il a encore la propriété de bleuir légèrement le papier rouge préalablement humecté. La tache bleue disparaît ensuite peu à peu. Il se produit, sous l'influence de l'eau, l'une des deux réactions, ou plutôt, comme j'en dirai plus loin la cause, les deux réactions suivantes :

$$\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}\\\mathrm{CH^3}\end{matrix}\right. + 2\mathrm{H^2O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{AzCH^3,H^3}\\\mathrm{CHO}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$$

et

$$\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}\\\mathrm{CH^3}\end{matrix}\right. + 2\mathrm{H^2O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{AzH^4}\\\mathrm{C^2H^3O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}.$$

Dans les deux cas, il se forme ainsi un sel neutre, et l'acidité primitive du papier reparaît.

Le *nitrile formo-éthylique*

$$\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}\\\mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right.$$

se prépare comme le précédent et jouit des mêmes propriétés organoleptiques; il est comme lui un peu alcalin; il bout de 78 à 80° (le propionitrile bout à 97°).

Les *nitriles formyliques* se comportent comme des bases puissantes, saturant instantanément, avec une grande émission de chaleur, les hydracides ou les oxacides. Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, donnent des chlorhydrates, bromhydrates, iodhydrates, cristallisés. Pour obtenir ces sels, il faut refroidir considérablement les nitriles et faire arriver le courant gazeux de l'acide bien sec à une certaine distance de leur surface.

L'acide sulfurique monohydraté réagit très-violemment sur les nitriles formo-méthylique et formo-éthylique. La réaction est si puissante qu'elle brunit et transforme une partie du corps encore non combiné (1).

(1) On conçoit pourquoi M. W. Hofmann n'est pas parvenu à produire les nitriles formyliques en déshydratant les formiates de monamines par l'acide phosphorique. Cette réaction doit, en effet, donner lieu aux nouveaux cyanures; mais ceux-ci, une fois formés, s'unissent à l'acide, et ces phosphates, soumis à l'action

L'eau décompose ces sels; elle produit à leur contact une grande émission de chaleur. On pourrait s'attendre, avec le nouveau cyanure d'éthyle, par exemple, à ce que la réaction eût lieu d'après l'équation ci-dessous :

$$\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C} \\ \mathrm{C^2H^5,HCl}\end{matrix}\right. + \mathrm{H^2O} = \mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{HCl} \\ \mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{CHO} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}.$$

Mais on peut s'assurer que la quantité d'acide formique produit est relativement faible, et qu'il se forme en même temps les dérivés du chlorhydrate du nitrile ordinaire, que j'ai trouvés être de l'acide propionique et du chlorure ammonique, soit que par la réaction de l'acide sur le nitrile formylique une portion de celui-ci subisse déjà un changement isomérique, soit que ce changement arrive au moment du contact de l'eau. Les radicaux $\mathrm{CH^3}$, $\mathrm{C^2H^5}$ quitteraient alors l'azote pour s'unir au carbone formylique non saturé et constituer les noyaux triatomiques $(\mathrm{C^2H^3})'''$, $(\mathrm{C^3H^5})'''$.

Ce qui confirmerait cette observation, c'est la remarque que j'ai faite que par des distillations nombreuses le point d'ébullition des nitriles nouveaux semble tendre vers celui des nitriles anciens isomériques, et qu'en les chauffant en tube scellé, ils perdent partiellement leur odeur pour acquérir notablement celle des nitriles acétique, propionique, correspondants. On comprend, du reste, combien la question, du changement de ces nitriles en leur isomère, qui ne peut se résoudre par l'analyse, demande à être traitée avec réserve; car il est délicat de faire un dosage de l'acide acétique ou propionique qui se produit, les essais qualitatifs ne résolvant pas suffisamment la question à cause de la petite quantité des nitriles anciens qui peuvent se trouver dans les nitriles formyliques. Je ne suis pas parvenu à changer le nitrile formo-éthylique en propionitrile en le chauffant plusieurs heures à 160°.

Si nous connaissons deux cyanures de méthyle ou d'éthyle, on doit pouvoir obtenir aussi deux acides cyanhydriques, l'un ayant la constitution

$$\mathrm{Az}\left\{\mathrm{CH}'''\right.,$$

l'autre représenté par le symbole

$$\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}'' \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right.,$$

de la chaleur, se détruisent ensuite. On réussirait peut-être en se servant d'un déshydratant neutre tel que le chlorure de zinc. (*L'auteur.*)

qui correspondrait aux nitriles formyliques. Puisque par l'action de l'iodure de méthyle sur le cyanure d'argent on obtient l'isomère,

$$Az\left\{\begin{matrix}Ɵ\\ ƟH^3\end{matrix}\right.,$$

il paraîtrait que l'on dût, par la réaction de l'acide iodhydrique sur le même sel, obtenir le nitrile

$$Az\left\{\begin{matrix}Ɵ\\ H\end{matrix}\right..$$

J'ai donc fait réagir l'acide iodhydrique sec, ou en solution aqueuse concentrée, sur le cyanure argentique; j'ai ainsi obtenu, dans les deux cas, de l'acide cyanhydrique ordinaire auquel on donnerait volontiers, d'après ces expériences, la constitution

$$Az\left\{\begin{matrix}Ɵ\\ H\end{matrix}\right.,$$

si l'on ne se souvenait que dans ces réactions il se produit toujours un peu des anciens nitriles, qui paraissent représenter l'état d'équilibre le plus stable de ces combinaisons isomériques. Lorsqu'on opère avec l'acide iodhydrique en solution aqueuse, il reste en dissolution dans l'eau une petite quantité d'un sel d'argent précipitable par le nitrile argentique, décomposable avant 100°, avec dépôt de cyanure d'argent et mise en liberté d'acide cyanhydrique, et qui est peut-être une combinaison de ces deux derniers corps; toutefois je n'ai pu réussir à les unir directement en les faisant réagir longtemps l'un sur l'autre de 100 à 180°; les sels doubles bien connus CyK, CyAg, CyNa, CyAg, seraient les sels de cet acide hypothétique CyH, CyAg qui correspondrait aux combinaisons argentiques des cyanures nouveaux.

Ces nitriles ne sont pas les seuls isomères des nitriles anciens que l'on puisse prévoir. Prenons d'abord comme exemple le cyanure de propyle $AzƟ^4H^7$; nous aurons d'abord de cet édifice atomique trois isoméries principales que nous représenterons par les symboles :

$Az\{Ɵ^4H^{7'''}$	$Az\left\{\begin{matrix}Ɵ\\ Ɵ^3H^7\end{matrix}\right.$	$Az\left\{\begin{matrix}ƟH\\ Ɵ^3H^6\end{matrix}\right.$
Butyro-nitrile.	Nitrile formo-propylique.	Cyanhydrate de propylène.

Ce sont des isomères que l'on pourait appeler de premier ordre, où l'azote, noyau principal polyatomique de la molécule, a tout ou partie de ses affinités saturées par des radicaux carbonés divers. Mais pour chacun de ces isomères doivent exister *des isoméries qui se passent dans les radicaux eux-mêmes.*

Il existe deux isomères du propyle, l'un ($ƟH^3ƟH^2ƟH^{2'}$) le propyle or-

dinaire, l'autre ($\text{-C}H^3\text{-C}H'\text{-C}H^3$) l'isopropyle ; il doit donc exister deux butyronitriles que l'on obtiendrait par la distillation sèche du cyanure de potassium avec les propylsulfate ou isopropylsulfate de potassium, deux nitriles formo-propyliques qui dérivent, l'un de l'action de l'iodure de propyle sur le cyanure d'argent, l'autre de l'action de l'iodure d'isopropyle sur le même sel. J'en dirai autant du cyanhydrate de propylène et de propylidène. J'ai tenté de réaliser directement une combinaison correspondant au troisième isomère principal précédent, en faisant réagir directement l'amylène sur l'acide cyanhydrique anhydre ; mais ces deux corps ne paraissent réagir que difficilement l'un sur l'autre à des températures de 100 à 180° ; je pense qu'on pourrait obtenir leur combinaison par l'action du cyanure d'argent sur l'iodhydrate d'amylène de M. Wurtz.

Je termine cette note par quelques observations relatives à mon droit de priorité à la découverte des nouveaux nitriles gras.

J'ai été le premier à dire qu'il existait des isomères des nitriles gras et qu'on les obtenait par l'action de l'iodure d'éthyle sur le cyanure d'argent, et en moindre quantité lorsqu'on fait réagir les sulfalcoolates de potassium sur le cyanure de potassium. M. E. Meyer avait obtenu déjà en 1855, et je l'ai rappelé dans ma première note, le sel double $\text{-C}^3H^5Az, CyAg$, et l'avait même soumis à la distillation sèche ; mais il a positivement pris le corps qui en résulte pour le cyanure d'éthyle ordinaire, mélangé d'impuretés, et, dans l'impossibilité où il a été de le purifier ou d'en prendre le point d'ébullition exact, il n'a pu en reconnaître avec certitude ni la composition ni, à plus forte raison, l'isomérie.

Lors de la publication de ma première note, M. W. Hofmann venait d'annoncer qu'il obtenait dans la série aromatique le cyanure isomère du benzonitrile par la réaction de l'aniline et de la potasse sur le chloroforme ; il annonçait en terminant que cette réaction semblait se généraliser dans la série grasse. Je publiai aussitôt ce que je savais des isomères que j'avais obtenus dans cette dernière série par une autre méthode, parce que je reconnus tout de suite les caractères généraux de mes corps.

D'ailleurs, la citation de l'ouvrage de M. Naquet que je faisais dans ma première note prouve non-seulement que j'avais obtenu ces corps depuis plus d'un an, mais annonce déjà, six à sept mois avant tout ce qui a été publié par M. W. Hofmann, les isomères des nitriles de la série grasse et donne la méthode pour les obtenir.

La note ne dit pas, en effet, que les nouveaux isomères se transfor-

ment sous l'influence des acides en amines alcooliques et acide formique, mais on se rappellera que l'ouvrage de M. Naquet est moins destiné à décrire les corps qu'à les classer et à développer les théories; du reste, dans ce passage que mon ami M. Naquet a écrit à mon insu, il donne un nombre de caractères nécessaires et suffisants pour bien établir l'isomérie.

Au surplus, la formation de l'acide formique et d'une amine par l'action des acides sur les nitriles nouveaux ne me paraît qu'une partie de la vérité; car, comme je l'ai dit plus haut, il semblerait se former en même temps les derniers des nitriles anciens.

La formule adoptée déjà dans la note de M. Naquet,

$$Az\left\{\begin{matrix} \text{Є} \\ \text{Є}^2H^5 \end{matrix}\right.,$$

indique assez, enfin, que j'avais reconnu la vraie constitution et le dédoublement de ce corps. La théorie ne m'a nullement guidé pour trouver leur transformation, mais l'expérience m'a conduit à cette théorie.

Je n'ai nullement la prétention, et encore moins le désir, d'arrêter M. Hofmann dans ces recherches. Mieux que tout autre, je le sais, cet éminent chimiste saura les faire fructifier. Je réclame seulement la modeste place qui me revient.

Observations sur la communication précédente, par M. BERTHELOT.

Je demande à la Société la permission de faire quelques observations au sujet de l'importante communication de M. Gautier.

La théorie indique l'existence de trois types de corps métamères, offrant la formule des éthers cyanhydriques. Soient, par exemple, les éthers cyanhydriques de l'alcool ordinaire; ces éthers peuvent être envisagés comme formés par l'union de trois composants distincts, savoir :

L'acide formique, l'alcool, l'ammoniaque, unis avec séparation de deux molécules d'eau. Or, suivant l'ordre relatif des combinaisons entre ces trois composants, on pourra obtenir :

1er *type* : Un composé formé d'acide cyanhydrique (acide formique + ammoniaque) et d'alcool, capable de régénérer ces deux corps en fixant les éléments de l'eau :

$$C^6H^5Az^2 + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^2HAz.$$

Ce serait *le véritable éther cyanhydrique*. Sous l'influence des acides

concentrés, cet éther pourra encore fournir, en même temps que l'alcool, de l'acide formique et de l'ammoniaque, conformément à la réaction connue de l'acide cyanhydrique :

$$C^6H^5Az + 3H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^2H^2O^4 + AzH^3.$$

Ce corps n'est pas encore connu ; mais il me paraît probable qu'il représente un premier état du composé de M. Gautier, dans la série des transformations que ce composé éprouve spontanément.

2e *type* : Un composé formé d'acide propionique (acide formique + alcool) et d'ammoniaque, capable de régénérer ces deux corps :

$$C^6H^5Az + 2H^2O^2 = C^6H^6O^4 + AzH^3.$$

C'est le corps désigné jusqu'à présent sous le nom d'éther cyanhydrique ou de cyanure d'éthyle, lequel est en réalité *le nitrile propionique.*

3e *type* : Un composé formé d'acide formique et d'éthylammine (alcool + ammoniaque), capable de régénérer ces deux corps :

$$C^6H^5Az + 2H^2O^2 = C^2H^2O^4 + C^4H^7Az.$$

C'est le nouveau cyanure d'éthyle, lequel paraît être en réalité le *nitrile éthylammiformique.*

Les mêmes considérations s'appliquent à un alcool quelconque.

Chacun des types généraux qui viennent d'être signalés, comprend une multitude de métamères. En effet, le 1er type comprend tous les éthers cyanhydriques vrais, dérivés des divers alcools isomères; le 2e type embrasse les nitriles dérivés des divers acides isomères; le 3e type enfin renferme les nitriles formiques des diverses bases métamères, ainsi que les nitriles métamères, dérivés à la fois d'une base éthylique et d'un acide homologue de l'acide formique, etc.

Ces métaméries s'étendent, d'ailleurs, non-seulement aux acides gras, ainsi qu'aux alcools et aux alcalis correspondants, mais aussi aux autres séries organiques, comme il est facile de le concevoir.

Les corps du 3e type, c'est-à-dire le nitrile éthylammiformique et ses analogues, offrent une importance toute spéciale au point de vue de la théorie. Leur existence prouve notamment que l'éthylammine et les autres alcalis alcooliques peuvent fournir des nitriles, résultat contraire aux théories reçues jusqu'à présent.

Sur l'urée dans les urines des chlorotiques,

par M. J. B. GRANGÉ.

Les médecins croient généralement que l'urine des chlorotiques est très-peu dense. Voici des analyses de ces urines ; bien qu'elles soient

trop peu nombreuses encore pour affirmer le contraire, elles n'en sont pas moins intéressantes, surtout si le fait se confirme.

Disons tout d'abord par suite de quelles circonstances nous avons été frappés de ce fait.

J'analysais les urines de malades ayant des épistaxis ou des hémorrhagies quelconques, et concurremment des urines albumineuses; et cela pour étudier à quel état peut se trouver le chlorure de sodium et l'albumine dans le sang (recherche à faire et que signale Claude Bernard dans un de ses cours du Collége de France). Pour avoir l'analyse plus complète, je dosais en même temps l'urée.

Deux malades, chlorotiques au dernier degré, ayant des épistaxis très-fréquentes, se présentèrent dans le service Sainte-Monique à l'Hôtel-Dieu, le 11 mai 1867.

Je fus étonné de la densité des urines et de la forte proportion d'urée qu'elles contenaient.

Laissant donc de côté, pour y revenir plus tard, la question du chlorure de sodium, je cherchais une troisième chlorotique n'ayant point d'hémorrhagies; l'urine était également très-dense, comme on le verra plus loin (3e cas).

Sous l'influence d'un régime et d'un traitement tonique, la densité de l'urine sembla baisser ainsi que la quantité d'urée.

Voici les analyses de loin en loin :

Premier cas.

Densité.	Urée.
1030	25 gr. 50
1025	17
1014	13 50

Deuxième cas.

1034	36 90
1020	21 30
1020	22 50

Troisième cas.

1045	? ?
1045	44 70
1028	29 90
1026	32 70

Ce fait est intéressant au point de vue physiologique.

Cette quantité d'urée chez ces trois chlorotiques indique une désassimilation profonde. Est-ce cette désassimilation qui a causé la chlorose,

ou inversement? C'est ce que je me propose d'étudier; je me contente de signaler le fait comme question de priorité.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'action du permanganate de potassium sur le peroxyde d'hydrogène, par M. L. SWIONTKOWSKI (1).

M. Weltzien (2), en s'appuyant sur ses premières analyses, avait interprété l'action du peroxyde d'hydrogène sur le permanganate de potassium de la manière suivante :

$$2K\mathit{mn}O^4 + 2H^2O^2 = 2HKO + H^2\mathit{mn}^2O^5 + 5O \quad (3).$$

Des analyses effectuées plus tard (4) l'ont amené à modifier l'équation de la manière suivante :

$$2K\mathit{mn}O^4 + 2H^2O^2 = 2HKO + H^2MnO^4 + 3O^2.$$

Il ne se produisait alors que de l'hydrate manganique.

Les nombres donnés par l'analyse ne s'accordant ni avec l'une, ni avec l'autre de ces équations, on a été conduit à admettre la formation d'un mélange des deux hydrates.

C'est en effet à cette conclusion que s'arrête l'auteur qui a repris l'étude de cette question.

Lorsqu'on ajoute du peroxyde d'hydrogène complétement débarrassé d'acide à une solution aqueuse de permanganate de potassium, il y a un abondant dégagement d'oxygène et le liquide prend une couleur d'un brun foncé; toutefois, même après un long espace de temps, il ne se forme pas de précipité. La solution devient alcaline; si on ajoute un acide minéral jusqu'à faire disparaître seulement la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 205. [Nouv. sér., t. LXV.] Février 1867.

(2) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 624 (1866).

(3) *mn* (manganosum) = 55 ; Mn (manganicum) = 110.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 267 (1866).

réaction alcaline, il se forme immédiatement un précipité brun volumineux. Cette propriété permet de déterminer le point où la solution de permanganate de potassium est entièrement décomposée. Lorsqu'on fait couler du peroxyde d'hydrogène, au moyen d'une pipette, jusqu'à ce que le liquide surnageant le précipité, essayé avec l'acide sulfurique dilué, ne prenne plus de coloration rougeâtre, mais reste incolore, on parvient à évaluer approximativement la quantité de peroxyde d'hydrogène à employer.

Le composé de manganèse contenu dans la liqueur brune est très-instable. Non-seulement les acides, mais encore la potasse caustique, l'azotate argentique et un grand nombre de sels, l'alcool et l'éther, en déterminent la précipitation.

Le précipité se forme aussi pendant l'évaporation au bain-marie ou dans le vide. Lorsqu'on ajoute à la solution un grand excès de peroxyde d'hydrogène, la couleur brun clair, après addition d'acide chlorhydrique, disparaît, et le liquide renferme du chlorure manganeux. Lorsqu'on porte la solution brune sur un filtre, le composé de manganèse est décomposé avec élimination d'oxygène; il reste sur le filtre un précipité gélatineux et la liqueur filtrée ne renferme plus de manganèse.

L'addition d'une quantité double et même quadruple de peroxyde d'hydrogène n'altère en rien l'action des réactifs. Mais si on acidifie les dissolutions pour les précipiter, et qu'on traite les précipités par l'acide chlorhydrique concentré, on constate que leur solubilité augmente avec la quantité de peroxyde d'hydrogène employée; le précipité renferme alors plus d'oxyde manganique (plus soluble) que de peroxyde de manganèse, et par conséquent une portion plus considérable de composé de manganèse de la liqueur est réduite.

Les essais rapportés par l'auteur font voir que les précipités sont des mélanges d'oxyde manganique et de peroxyde de manganèse, que la concentration et l'acidité du peroxyde d'hydrogène acidifié ont une influence sur la composition du précipité et qu'avec le peroxyde d'hydrogène non acide la proportion de ce dernier, ainsi que le traitement de la liqueur brune, influe sur le résultat final (1).

L'auteur admet que, dans le traitement du permanganate de potassium par le peroxyde d'hydrogène non acide, le premier se transforme d'abord en manganate de potassium acide, ensuite de l'hydrate de

(1) L'auteur a déterminé la précipitation soit par l'acide chlorhydrique, soit par l'évaporation au bain-marie ou dans le vide.

potassium devient libre, et l'acide manganique se réduit peu à peu en peroxyde de manganèse et oxyde manganique, et ces deux derniers se présentent sous la forme d'un modification soluble.

Lorsqu'au moyen du peroxyde d'hydrogène on a transformé tout l'acide permanganique en acide manganique, et qu'on précipite par l'azotate d'argent, il se forme un précipité noir de manganate acide d'argent. Desséché au-dessus de l'acide sulfurique, il présente une cassure brillante, écailleuse; l'acide chlorhydrique le décompose à froid, il se dégage du chlore et il se produit du chlorure d'argent.

Sur les modifications isomériques de l'acide stannique,
par M. BARFOËD (1).

M. Fremy dit que l'acide métastannique se comporte à l'égard de la potasse autrement qu'à l'égard de la soude, puisqu'il donne avec cette dernière un sel à peine soluble dans l'eau; ce résultat a été contredit par d'autres chimistes. D'après l'auteur, une solution acide d'acide métastannique donne avec la potasse un précipité qui se redissout aisément dans un excès, ce qui n'a pas lieu avec la soude. Néanmoins, un grand excès de potasse produit de nouveau un précipité; et, si les solutions sont très-étendues, le précipité formé par la soude se redissout dans un faible excès. La soude précipite la solution de l'acide métastannique dans la potasse. Tous ces précipités sont solubles dans l'eau pure.

Le précipité que produit la soude dans une solution chlorhydrique d'acide métastannique, lavé à l'alcool et séché à 100°, renferme, d'après l'auteur :

$$NaO.\ (SnO^2)^9 + 8HO;$$

c'est un corps blanc, dur, grenu, d'apparence gommeuse. Il serait possible que d'autres précipités eussent une composition différente.

Comme le stannate de soude se dissout très-facilement dans un excès de soude, celle-ci peut servir à séparer, même quantitativement, l'acide métastannique de l'acide stannique; les lavages de la partie insoluble doivent se faire à l'alcool faible.

L'action de l'hydrogène sulfuré n'est pas la même sur les deux acides stanniques. L'acide métastannique obtenu par l'action de l'acide azotique sur l'étain, dissous dans l'acide chlorhydrique concentré et traité par l'hydrogène sulfuré, donne un précipité d'abord blanc, devenant bientôt jaune, et après 24 heures, dans un flacon fermé, brun. Sec, ce

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 369 (1867), n° 14.

sulfure est presque noir; mais en couche mince, il est d'un brun rouge. Une solution chlorhydrique, non étendue d'eau, donne immédiatement un précipité jaune, qui passe également au brun. Ces précipités sont des mélanges variables de bisulfure d'étain, de soufre et d'acide métastannique. Traité par la soude, le sulfure se dissout et l'acide métastannique reste; le sulfure ainsi dissous et reprécipité par HCl a les caractères du sulfure obtenu avec l'acide stannique ordinaire. Le premier précipité se dissout entièrement à chaud dans HCl, et la solution renferme alors plus d'acide stannique que d'acide métastannique. Le sulfure d'ammonium (incolore) dissout le précipité en entier; seulement il s'en sépare d'abord de l'acide métastannique qui ne se dissout qu'après coup. Cette solution, traitée par HCl, reproduit le précipité primitif. Soumis à des lavages prolongés, ce précipité s'oxyde et s'appauvrit en soufre. Le précipité blanc qui se forme d'abord dans l'action de HS sur la solution chlorhydrique d'acide métastannique est probablement ce même acide qui se sépare en partie et qui se combine très-difficilement à l'hydrogène sulfuré.

Le précipité qu'on obtient en traitant une solution récemment préparée de bichlorure d'étain anhydre est d'un jaune doré, et si la liqueur ne renferme pas d'acide chlorhydrique libre le précipité est orange. Ce précipité n'est pas du sulfure d'étain pur; il est mélangé d'acide stannique.

L'acide métastannique pur se dissout dans l'acide chlorhydrique sans se colorer; si la solution qu'on obtient avec l'acide métastannique préparé par l'acide azotique est généralement jaune, cela tient à des impuretés.

D'après H. Rose, il faut au moins 2 équivalents d'acide chlorhydrique pour dissoudre 1 équivalent d'acide métastannique; mais l'auteur a reconnu que quelquefois un équivalent de HCl suffit. Il vaut mieux ne pas chauffer pour opérer cette dissolution; car, chose remarquable, dans certaines circonstances l'acide chlorhydrique transforme l'acide métastannique en acide stannique. En chauffant 1 gramme d'acide métastannique avec 35 grammes d'acide chlorhydrique concentré, à 100°, pendant cinq à six jours, l'auteur a pu le tranformer totalement en acide stannique ordinaire, ce qui se reconnaît aisément par les réactions de la soude mentionnées plus haut.

Lorsqu'on distille une solution chlorhydrique d'acide stannique et métastannique, le résidu renferme l'acide métastannique qui avait été dissous, tandis que l'acide stannique s'est volatilisé avec les vapeurs acides, à l'état de chlorure stannique.

Sur de nouvelles combinaisons manganiques, par **M. J. NICKLÈS** (1).

Acide fluomanganeux $MnFl^2$. — Il se produit : 1° avec l'acide fluorhydrique et le perchlorure de manganèse éthéré; il se forme une dissolution d'acide fluomanganeux ; 2° par l'acide fluorhydrique concentré et le peroxyde de manganèse. La dissolution s'opère peu à peu, sans qu'il soit possible de neutraliser complétement l'acide employé. Il décolore l'indigo et produit des colorations avec l'aniline et avec la naphtylamine. Il brûle partiellement l'acide phénique; mais il se conserve en présence du glucose, de la gomme. L'alcool le dissout; il se décompose en présence de beaucoup d'eau, surtout lorsqu'elle est alcaline; dans toutes ces circonstances, il se forme du peroxyde de manganèse très-divisé.

Fluomanganites. — Si dans la solution précédente on verse du fluorure de potassium, on obtient un précipité rose qui, desséché à 100°, est anhydre et composé d'équivalents égaux d'acide fluomanganeux et de fluorure alcalin. Le fluorure d'ammonium donne le même résultat. Les fluorures alcalins donnent de la stabilité à ces sels. Le sel potassique fond et perd de l'acide fluomanganeux; après une fusion prolongée l'auteur a obtenu le sel

$$MnFl^2 + 4KFl.$$

On obtient un composé analogue en faisant fondre du peroxyde de manganèse avec le fluorhydrate de potasse.

Le fluomanganite de potasse paraît bleu lorsqu'il est fondu ; il reprend sa couleur rose par le refroidissement.

L'acide fluomanganeux précipite une solution alcoolique d'acétate de plomb, et donne un précipité rose qui est un fluomanganite de plomb. Aucun de ces composés n'est cristallisable.

Si, dans une solution bouillante de fluorure de potassium ou d'ammonium, on laisse tomber, goutte à goutte, du perchlorure de manganèse, il se précipite une poudre rose, contenant des équivalents égaux de manganèse, d'oxygène et de fluor, dans laquelle l'auteur admet l'existence du corps

$$Mn(OFl),$$

qu'il appelle acide fluoxymanganeux.

Les deux acides sont solubles dans l'éther anhydre.

Sesquifluomanganates et sesquioxyfluomanganates. — Le sesquifluo-

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 107 (1867).

rure de manganèse forme, avec les fluorures alcalins, des fluosels et des fluoxysels dans les mêmes conditions que les corps précédents; les propriétés des corps formés sont, à peu de chose près, les mêmes.

L'auteur a obtenu des corps dont la composition s'accorde avec les formules :

$$MnFl^2KFl$$
$$MnFlO + KFl$$
$$Mn^2Fl^2O + 2KFl.$$

On arrive toujours à l'un ou l'autre de ces composés en traitant le permanganate de potasse par l'acide fluorhydrique. Rouge d'abord, le liquide pâlit peu à peu en produisant de l'ozone et le précipité rose dont il vient d'être question.

Action des sels ferreux sur les sels cuivriques, par M. E. BRAUN (1).

Le carbonate basique de cuivre précipité se dissout en partie dans une dissolution de sulfate ferreux; la portion insoluble, qui devient peu à peu, à chaud, d'un jaune brunâtre, ne renferme pas d'oxyde de cuivre.

Si l'on évapore à sec et si l'on calcine, tout l'acide sulfurique se dégage et il reste un mélange d'oxyde cuivreux et d'oxyde ferrique. Si l'on ajoute du carbonate de cuivre récemment précipité dans une solution neutre de sulfate ferreux pur, il se produit immédiatement un précipité jaune brun, qui est rougeâtre si l'on emploie de l'hydrate de cuivre. Ce précipité renferme de l'oxyde cuivreux, de l'oxyde ferrique et de l'acide sulfurique (sulfate ferrique basique); ce précipité se forme sans doute suivant l'équation :

$$2(FeOSO^3) + 2CuO + 2HO = Cu^2O,HO + Fe^2O^3,2SO^3HO.$$

Ce précipité, porté à l'ébullition avec un excès de sel ferreux pur, diminue de volume et devient noir. Desséché, il peut prendre l'éclat métallique. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, dans les acides sulfurique et azotique; les alcalis précipitent de cette solution un mélange d'hydrate ferrique et d'hydrate cuivreux qui ne tarde pas à s'oxyder à l'air. L'oxyde cuivreux y est fortement retenu, car l'ammoniaque ne l'enlève pas au mélange. La quantité d'oxygène contenue dans le précipité étant insuffisante pour constituer ces deux métaux, même à l'état d'oxydules, l'auteur admet que le précipité renferme du cuivre métallique.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 568.

Lorsqu'on ajoute du carbonate d'ammoniaque à une solution de sulfates ferreux et cuivrique, on obtient un précipité grisâtre exempt de cuivre, et la liqueur filtrée, qui est d'abord jaune, se colore, ce qui montre que tout l'oxyde cuivrique s'était transformé en oxydule de cuivre, oxydant ainsi le sulfate ferreux.

Si l'on emploie un grand excès de carbonate d'ammoniaque, on n'obtient qu'une solution jaune qui, exposée à l'air, laisse déposer de l'hydrate ferrique exempt de cuivre, tandis que la solution ne renferme pas trace d'oxyde de fer. Cette réaction peut servir à séparer complétement le cuivre du fer dans une solution de sulfates. La réduction de l'oxyde de cuivre peut même aller jusqu'à donner du cuivre métallique.

Sur le persulfure de cuivre et d'ammonium, par M. A. GESCHER (1).

M. Bloxam (2) a fait voir que le sulfure de cuivre, porté à l'ébullition avec du sulfure d'ammonium, s'y dissout et produit une dissolution qui dépose des cristaux d'un rouge écarlate, dont la composition est sans doute

$$2\text{GuS}^3 + (\text{AzH}^4)^2\text{S};$$

l'auteur obtient le même composé par le mélange direct d'une solution ammoniacale de sulfate de cuivre avec du persulfure d'ammonium; on verse la solution du sel de cuivre dans le sulfure d'ammonium jusqu'à ce que le précipité qui se dissout d'abord commence à persister; on filtre rapidement et on abandonne à la cristallisation.

Le corps ainsi obtenu renferme toujours un excès de soufre qui peut être séparé par le sulfure de carbone. Pour empêcher la précipitation du soufre libre, on emploie du sulfure d'ammonium complétement saturé de soufre, et on y ajoute un égal volume de sulfure d'ammonium. Il faut éviter de mettre un excès de ce dernier corps, sous peine de donner naissance à du sulfure de cuivre qui souillerait les cristaux.

Voici les détails de l'opération : on fait dissoudre du sulfate de cuivre dans l'ammoniaque, on filtre et on étend d'eau jusqu'à ce que le liquide pris en masse, même assez épaisse, reste transparent. On ajoute à du sulfure d'ammonium, à une température comprise entre 30 et

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 350. [Nouv. sér., t. LXV.] Mars 1867.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 203 (1866).

40° centigr., de la fleur de soufre lavée jusqu'à ce qu'il ne s'en dissolve plus; on agite fréquemment, on filtre après refroidissement et on a soin d'opérer autant que possible à l'abri de l'air. Le polysulfure, ainsi obtenu, est additionné d'un volume de sulfure d'ammonium supérieur au sien; on le soumet à l'essai suivant : on ajoute à une petite portion de la solution cuivrique jusqu'à ce que le précipité soluble au commencement ne se redissolve plus en totalité; on filtre et on laisse reposer. S'il se dépose du sulfure de cuivre, on ajoute encore du polysulfure d'ammonium au mélange; on recommence l'essai et l'addition de polysulfure jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de sulfure de cuivre. Lorsque le mélange remplit les conditions exigées, on y verse la liqueur cuivrique jusqu'à précipitation persistante, on filtre et on abandonne à la cristallisation.

Il n'a pas été possible de retirer du trisulfure de cuivre de ces cristaux. En effet, lorsqu'on les traite dans un courant d'anhydrique carbonique par l'acide chlorhydrique, on obtient un mélange de sulfure de cuivre normal et de soufre.

Traités soit par l'acide chlorhydrique, soit par le sulfure de carbone, ces cristaux ne changent pas de forme et prennent des reflets bleus particuliers qui proviennent probablement de la constitution de leur surface; on peut les regarder comme des pseudomorphoses.

L'auteur pense que ce que nous savons sur les combinaisons des sulfures métalliques avec les sulfures alcalins et sur la décomposition de ces mêmes corps par les acides, nous permet d'admettre que la formule

$$2\text{CuS}^3 + (\text{AzH}^4)^2\text{S}$$

exprime la véritable constitution des cristaux qu'il a étudiés.

Sur le protosulfure de cobalt, par M. Th. HIORTDAHL (1).

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sur l'oxyde noir de cobalt du commerce porté au rouge, il se sépare un sulfure en globules fondus d'un jaune de laiton, doués d'un éclat métallique. Il est fortement attiré par l'aimant.

Ce produit a pour formule : Co^4S^3.

Il est identique avec le sulfure découvert par Proust en fondant le cobalt métallique avec du soufre.

Pour préparer le protosulfure de cobalt, il faut fondre le sulfate de

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 75 (1867).

cobalt anhydre avec du sulfure de baryum et un excès de chlorure de sodium. On trouve, après le refroidissement, des cristaux prismatiques minces implantés dans la masse fondue. Ces cristaux ont 4 ou 5 millimètres de longueur, l'aspect métallique et une couleur d'un gris d'acier. Cette forme se rapproche de celle du sulfure de nickel naturel, qui cristallise en prismes hexagonaux terminés par un rhomboèdre. Les petites dimensions des prismes n'ont permis de mesurer que la zone principale; l'angle du prisme a été trouvé de 120° environ. Il est donc très-probable que ce sulfure correspond à la millérite et que ces deux sulfures sont isomorphes.

Le monosulfure de cobalt a, du reste, été trouvé en masses amorphes à Rajpootanah, dans les Indes orientales, et il a reçu le nom de *Syéepoorite*.

Le protosulfure de cobalt n'est pas attirable par l'aimant comme le sulfure précédent.

Sur la production de quelques cobaltamines, par M. C. D. BRAUN (1).

I. *Transformation des sels de cobalt en sels de pentamine et d'hexamine.* On ajoute du sel ammoniac solide à une solution de chlorure ou d'azotate de cobalt, ensuite de l'ammoniaque concentrée; on agite vivement; on obtient une liqueur d'un brun foncé à laquelle on ajoute du peroxyde de plomb et on fait chauffer modérément pendant une demi-heure; on filtre et on a un liquide d'un beau jaune rougeâtre foncé, quelquefois jaune d'or, renfermant de la cobaltihexamine et un peu de pentamine à l'état de chlorures.

Lorsqu'on fait bouillir cette solution avec de la soude caustique, il se précipite de l'hydrate d'oxyde de cobalt brun-noir. Sursaturée avec de l'acide chlorhydrique, elle laisse déposer après 12 ou 48 heures, selon la concentration et l'oxydation plus ou moins complète, de belles petites aiguilles cristallines de chlorure d'hexamine, dans une dissolution concentrée, le chlorure se dépose sous forme de poudre cristalline jaune. Lorsque, dans la préparation, on emploie beaucoup de sel ammoniac et assez de peroxyde de plomb, il se produit presque uniquement du chlorure d'hexamine; la proportion de sel ammoniac étant diminuée, il se forme plus de sel de pentamine. La quantité de pentamine atteint tout au plus celle de l'hexamine, mais ne la dépasse jamais.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 50. [Nouv. sér., t. LXVI.] Avril 1867.

On constate la formation de l'hexamine de la manière suivante :

La liqueur encore chaude, fortement ammoniacale, séparée de l'oxyde de plomb, est additionnée d'une solution concentrée de pyrophosphate de sodium ; à mesure que le liquide se refroidit, il se forme dans toute sa masse des paillettes cristallines brillantes d'un jaune orangé, qui se déposent et constituent une masse satinée d'un jaune orangé pâle ayant la même apparence que le phosphate d'hexamine décrit précédemment par l'auteur (1).

On peut aussi remplacer le peroxyde de plomb par celui de manganèse et opérer pour le reste comme il est dit plus haut. Par les procédés anciens, il fallait des semaines entières pour préparer le sel d'hexamine; mais par celui décrit par l'auteur, quelques heures suffisent.

La cobaltipentamine se forme aussi dans les circonstances suivantes :

On ajoute de l'ammoniaque concentrée à une dissolution pas trop concentrée d'azotate de cobalt, on agite vivement jusqu'à ce que le liquide devienne limpide et brun foncé, on fait bouillir avec un peu d'indigo bleu pur pendant 30 à 60 minutes; on renouvelle l'ammoniaque qui se volatilise ; on obtient un liquide d'un rouge violet intense qui, à l'air, passe au bout d'un jour environ au rouge de vin foncé. On sursature par l'acide chlorhydrique concentré, et il se précipite, au bout de quelques heures, de petits cristaux microscopiques tétragonaux très-bien développés de chlorure de cobaltipentamine.

La réaction qui a lieu ici est analogue à celle qui se passe dans la cuve d'indigo, où l'on a :

$$\underset{\text{Indigo bleu.}}{2(\mathrm{C^8H^5AzO})} + \mathrm{H^2O} + 2\mathrm{Fe^2O} = \underset{\text{Indigo blanc.}}{\mathrm{C^{16}H^{12}AzO^2}} + \mathrm{Fe^4O^3},$$

et dans le cas qui nous occupe on a :

$$\underset{\text{Indigo bleu.}}{2(\mathrm{C^8H^5AzO})} + \mathrm{H^2O} + 2\mathrm{Co^2O} + \mathrm{A^{10}}\ (2) = \underset{\text{Indigo blanc.}}{\mathrm{C^{16}H^{12}Az^2O^2}} + \underset{\text{Cobaltipentamine.}}{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{Co^2A^5}}\\ \overset{'''}{\mathrm{Co^2A^5}}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3}}$$

On voit, par la première de ces équations, que l'oxydule de fer se transforme en oxyde. L'auteur pense que le cobalt se peroxyde aussi et s'ajoute ensuite à l'ammoniaque (3).

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 178 (1864).

(2) $A = AzH^3$ et $A^5 = 5AzH^3$.

(3) L'auteur pense que, dans les amines cobaltiques, l'ammoniaque s'unit au

II. *Formation des sels de pentamine et d'hexamine au moyen des sels d'amines renfermant moins d'ammoniaque.* Lorsqu'on chauffe en vase clos au bain de sable, pendant plusieurs jours, l'oxychlorure de cobaltitétramine avec du chlorure d'hexamine et de l'ammoniaque, il se forme une liqueur rouge qui, au bout de quelque temps, laisse déposer une poudre cristalline rouge foncé de chlorure de pentamine; il se produit aussi un peu d'hydrate d'oxyde de cobalt. La formation de la pentamine s'explique par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co^2}A^6\\ \overset{'''}{Co^2}A^6\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co}A^4\\ \overset{'''}{Co}A^4\end{matrix}\right\}O^3 = 2\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co^2}A^5\\ \overset{'''}{Co^2}A^5\end{matrix}\right\}O^3.$$

On conçoit aisément qu'il doit en être ainsi, car la pentamine est la moyenne arithmétique de l'hexamine et de la tétramine.

Lorsqu'on fait usage de chlorures, c'est de la manière suivante qu'a lieu la décomposition :

$$3\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co^2}A^4\\ Cl^3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co^2}A^4\\ Cl\end{matrix}\right\}O\right] + 4\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co^2}A^6\\ Cl^3\end{matrix}\right\} = 8\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co^2}A^5\\ Cl^3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co^2}A^5\\ \overset{'''}{Co^2}A^5\end{matrix}\right\}O^3,$$

et le dépôt d'oxyde de cobalt que l'on a signalé provient de la destruction de l'oxyde de pentamine mis en liberté.

Par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur un sel fuscocobaltique, il se forme principalement du chlorure de pentamine, et en même temps un peu de chlorure d'hexamine. L'action se passe selon l'équation suivante :

$$\text{I.}\quad 4\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co^2}A^4\\ Cl^3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co^2}A^4\\ Cl\end{matrix}\right\}O\right]}_{\text{Fuscosel.}} + 2HCl = 4\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co^2}A^5\\ Cl^3\end{matrix}\right\}}_{\text{Roséosel.}} + 2\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co^2}A^6\\ Cl^3\end{matrix}\right\}}_{\text{Lutéosel.}}$$
$$+ Co^4O^3 + H^2O.$$

cobalt et conserve son caractère basique. Ainsi pour la cobaltipentamine on aurait :

$$\underbrace{\underbrace{A^5}_{\text{Base hydrique.}}\quad Co^2}_{\text{Radical métallique cobaltipentamine.}}\ \text{s'unit à}\ \underbrace{Cl^3}_{\text{Radic. acide.}}\ \text{pour former}\ \overset{'''}{Co^2}A^5Cl^3.$$

Ce serait, en un mot, analogue à ce qui a lieu pour les cyanures où le cyanogène, tout en s'unissant au métal, conserve son caractère acide. On a en effet :

$$\underbrace{\underbrace{Cy^6}_{\text{Radical acide.}}\quad Fe^2}_{\text{Radical acide ferricyanogène.}}\ \text{s'unit à}\ \underbrace{K^3}_{\text{Radic. métallique.}}\ \text{pour former}\ \underbrace{K^3,Fe^2Cy^6.}_{\text{Ferricyanure de potassium.}}$$

L'auteur ne croit pas que les faits connus jusqu'à présent confirment d'une manière absolue les hypothèses émises sur le même sujet par d'autres auteurs.

Emploie-t-on de l'acide faible? il se forme surtout du sel d'hexamine et peu de sel de pentamine, le pendant, en un mot, de ce qui a lieu pour l'acide concentré. L'équation suivante rend compte de ce fait :

$$\text{II.}\quad 10\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co^2A^4}\\ Cl^3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co^2A^4}\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta\right] + 2HCl = 10\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co^2A^6}\\ Cl^3\end{matrix}\right\} + 4\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co^2A^5}\\ Cl^3\end{matrix}\right\}$$

$$+ 3\,Co^4\Theta^3 + H^2\Theta.$$

Les équations I et II font voir qu'une même quantité d'acide chlorhydrique peut, à l'état concentré, transformer 4 molécules de sel de tétramine en 4 molécules de sel de pentamine et 2 molécules de sel d'hexamine; et à l'état de dilution, 10 molécules de sel de tétramine en 10 molécules de sel d'hexamine et 4 molécules de sel de pentamine.

Les sels xanthocobaltiques, que l'auteur range parmi les roséosels, donnent, lorsqu'on les traite par l'ammoniaque concentrée à une douce chaleur, des sels roséo- et lutéo-cobaltiques. Ce fait était à prévoir, car on sait que les sels roséocobaltiques donnent dans les mêmes circonstances des sels lutéo-cobaltiques.

On transforme un sel xanthocobaltique en sel lutéocobaltique de la manière suivante : on fait chauffer une solution concentrée de xanthonitrate additionnée d'une égale quantité de sel ammoniac avec de l'acide chlorhydrique; il se forme des chlorures roséo- et lutéocobaltiques :

$$2\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co^2A^5}\\ \overset{'}{Az\Theta}(\overset{'}{Az\Theta^2})^2\end{matrix}\right\}\Theta^3 + 5HCl + A\}HCl = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co^2A^6}\\ Cl^3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co^2A^5}\\ Cl^3\end{matrix}\right\} + 3H^2\Theta$$

$$+ 2Az\Theta\}\Theta + 2\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\ Az\Theta^2\end{matrix}\right\}\Theta.$$

En employant un acide d'une densité de 1,12 environ et en laissant réagir pendant quelques jours à une température de 60° centigr., on évite presque entièrement la formation de chlorure roséocobaltique.

Il se produit encore du sel lutéocobaltique lorsqu'on chauffe le mélange de solutions concentrées de xanthonitrate et de sulfate ammoniques additionnées d'acide chlorhydrique ordinaire; on obtient en général un peu de sel roséocobaltique. On peut remplacer le sulfate ammonique et l'acide chlorhydrique par le sel ammoniac et l'acide sulfurique.

Sur quelques chloroplatinates, par M. C. BIRNBAUM (1).

L'auteur a cherché à obtenir les chloroplatinates de plomb, d'argent, et de mercurosum, dont les chlorures sont insolubles.

Chloroplatinate de plomb. — Une solution concentrée, aussi neutre que possible, dissout facilement le chlorure de plomb; par l'évaporation, on obtient des cristaux cubiques, d'un jaune orangé, déliquescents. Exposés au-dessus de l'acide sulfurique, ils s'effleurissent. Ils sont solubles dans l'alcool. Leur composition est exprimée par la formule :

$$PbPtCl^6 + 4H^2O.$$

Cette composition correspond à celle du chloroplatinate de barium.

Chloroplatinate d'argent. — Le chlorure d'argent se dissout abondamment dans une solution concentrée de chlorure de platine; mais par l'évaporation, il s'en sépare de nouveau à l'état cristallisé. En faisant agir l'azotate d'argent sur le bichlorure de platine, il se forme, ainsi que l'a fait voir M. Commaille, une combinaison platineuse (2). Lorsqu'on ajoute une solution ammoniacale de chlorure d'argent à du bichlorure de platine neutre, on obtient un précipité jaune renfermant de l'argent et du platine, mais sa composition n'est pas constante, et il est toujours mélangé de chloroplatinate d'ammonium; on évite la formation de ce sel en employant, en même temps, une solution ammoniacale de bichlorure de platine. Cette solution, qui exige un grand excès d'ammoniaque, est limpide, mais ne se conserve que quelques heures à cause de la formation de chlorure des bases platinées. Lorsqu'on mélange les solutions ammoniacales d'argent et de platine, cette dernière récemment préparée et maintenue en excès, on obtient un précipité grenu jaune, cristallin sous le microscope; sa composition est exprimée par la formule :

$$2AzH^3 + 2AgCl,PtCl^3 + H^2O.$$

Ce composé est insoluble dans l'eau, noircit très-lentement à la lumière. A 100°, il ne perd que de l'eau (l'auteur ne se prononce pas sur la manière dont l'ammoniaque est combinée; il ne pense pas qu'elle soit combinée à l'argent); à une température plus élevée, le sel se décompose, laissant un résidu de chlorure d'argent et de platine métallique. Ce qui tend à indiquer que l'on a affaire à un chloroplatinate et

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 520.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 263 (1866).

non à une combinaison argentique d'une base platinée, c'est que, par l'action du carbonate de sodium, tout l'argent et une partie du platine sont précipités, tandis que la majeure partie du platine se redissout te donne, après neutralisation par l'acide chlorhydrique, un précipité de chloroplatinate d'ammonium, lorsqu'on y ajoute du sel ammoniac

La liqueur séparée du précipité argentique se trouble après quelque temps et laisse déposer un précipité blanc qui est évidemment une combinaison argentique d'une base platinée.

Le *chlorure mercureux* ne se dissout pas dans le chlorure de platine, mais celui-ci le décompose en dissolvant du chlorure mercurique et mettant la moitié du mercure en liberté. La liqueur filtrée donne, outre des cristaux de $HgCl^2$, une masse incristallisable renfermant du chlorure de platine et du chlorure mercurique. Dissoute dans l'eau, cette masse donne par l'ammoniaque un précipité jaune renfermant du platine, du mercure et de l'ammoniaque, mais sans composition constante.

Sur les sels doubles du sulfite d'urane, par M. SCHALLER (1).

Berthier avait proposé de séparer l'urane des autres métaux en le précipitant par le sulfite d'ammonium; ce précipité renferme de l'ammoniaque, et il était intéressant de voir si, en présence de la tendance que manifeste l'urane à former des sels doubles, l'on avait à faire dans ce cas à un sel double.

Lorsqu'on fait passer, jusqu'à dissolution complète, un courant d'acide sulfureux dans l'eau tenant en suspension de l'oxyde d'*uranyle* (2) et que l'on chauffe ensuite, il se sépare le sulfite d'urane de M. Girard. Masi si à cette solution l'on ajoute des bisulfates alcalins, il se forme immédiatement des précipités cristallins, d'un jaune verdâtre. Ces précipités renferment :

$$\bar{\mathrm{U}}\mathrm{K},\mathrm{H}\bar{\mathrm{S}}\bar{\mathrm{O}}^6,\ \bar{\mathrm{U}}\mathrm{Na},\mathrm{H}\bar{\mathrm{S}}\bar{\mathrm{O}}^6 \text{ et } \mathrm{U(AzH^4)},\mathrm{H}\bar{\mathrm{S}}\bar{\mathrm{O}}^6.$$

Ces sels, séchés au-dessus de l'acide sulfurique, retiennent 1 à 2 molécules d'eau. Ils sont peu solubles dans l'eau, solubles dans l'acide sulfureux. Si l'on veut employer la méthode de Berthier pour séparer l'urane, il faut faire bouillir jusqu'à ce qu'on ne sente plus l'acide sulfureux, et alors encore la séparation est incomplète, parce qu'il reste toujours un peu de sel d'urane en dissolution.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 522.
(2) Uranide = $\bar{\mathrm{U}}^{\mathrm{VI}}$ = 240 (d'après M. Weltzien).

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur un sable titanifère de l'île de Santiago (Cap Vert), par M. R. D. SILVA (1).

Ce sable se présente en grains très-petits, noirs, amorphes. Il contient 55 p. % de matière attirable à l'aimant.

La partie magnétique renferme :

Acide titanique	21,46
Fer (métal)	52,50
Magnésie	2,13
Alumine	2,20
Emeri	1,20
Manganèse	traces.

La constitution généralement admise pour le fer titané pouvant être représentée par la formule

$$TiO^2,FeO + nFe^2O^3,$$

on déduit de ces nombres la composition suivante :

Acide titanique	21,46
Protoxyde de fer	18,84
Peroxyde de fer	54,07
Magnésie	2,13
Alumine	2,20
Emeri	1,20
Manganèse	traces.

La partie non magnétique a pour composition centésimale :

Acide titanique	19,22
— silicique	31,20
Peroxyde de fer	18,84
Chaux	10,50
Alumine	4,45
Magnésie	0,50
Emeri	15,12
Manganèse	traces.

Cette portion paraît être formée de rutile, de silicate de chaux, et d'alumine et d'émeri.

Si ce sable est aussi abondant aux îles du Cap-Vert qu'on l'annonce, il peut devenir l'objet d'une exploitation fructueuse; car il contient, en résumé, sur 100 parties :

Acide titanique	20,45
Fer métallique	35,00

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 207 (1867).

Sur l'émeri de Chester (Massachusets), par M. L. SMITH (1).

L'émeri de Chester a une structure fine et grenue ; il est d'un noir bleuâtre et est accompagné de fragments assez volumineux de corindon. Il est si intimement mélangé au corindon et à du fer magnétique que la séparation en est difficile. Il renferme en outre un peu de silice et d'acide titanique..

Sa composition varie dans les limites suivantes :

	1.	2.	3.	4.	5.
Alumine	44,01	50,02	51,92	74,22	84,02
Oxyde de fer magnétique	50,21	44,11	47,25	19,31	9,63
Silice	3,15	3,25	5,46	5,48	4,81

Le n° 5 est le résidu du n° 2 traité par l'acide chlorhydrique. L'auteur ne pense pas avec M. Jackson que le fer contenu dans ce minéra y soit à l'état d'oxydule, combiné avec l'alumine. S'il en était ainsi, ce que l'auteur n'admet pas, l'émeri appartiendrait au genre spinelle

$$FeO,Al^2O^3.$$

Les grandes différences de composition et de dureté que présentent les divers échantillons d'émeri de Chester se rencontrent aussi dans l'émeri de Grèce. Cela tient à ce que dans certaines variétés une partie de l'alumine existe à l'état de corindon, tandis que dans d'autres elle est combinée en partie à de la silice. La quantité d'eau et de fer a aussi une grande influence sur la dureté de l'émeri. Les minéraux qui accompagnent l'émeri de Chester sont, outre le corindon et l'oxyde magnétique, le diaspore en cristaux bien nets, la ripidolite (variété de chlorite), la corundophillite de Shepard, la tourmaline, l'ilménite, la brookite, la biotite et la margarite (émerylite).

La *biotite* renferme :

Silice	39,08
Alumine	15,38
Magnésie	23,58
Oxyde ferrique	7,12
Oxyde manganeux	0,31
Potasse	7,50
Soude	2,63
Eau	2,24
Fluor	0,76

(1) *Silliman's Americ. Journal*, t. XLII, p. 83. — *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 435 (1867), n° 15.

et la magarite :

Silice	32,21
Alumine	48,87
Chaux	10,02
Oxyde de fer (et traces d'acide titanique)	2,50
Oxyde manganeux	0,20
Magnésie	0,30
Soude (et traces de potasse)	1,91
Lithine	0,32
Eau	4,61

La corundophyllite est en masses compactes formées de petites tables ; elle est identique avec la chlorite de Saint-Christophe et la ripidolite du Saint-Gothard.

Sur quelques minéraux accompagnant l'émeri de Chester,
par M. F. JACKSON (1).

Andésine. Structure fine et grenue, cassure conchoïde. Densité = 2,586 ; dureté = 7,5. Couleur d'un blanc verdâtre. Elle renferme :

Silice	62,00
Alumine	24,40
Chaux	3,50
Magnésie	0,70
Soude	8,07
Eau	1,00
	99,67

Margarite. Densité = 3,03 ; dureté = 3,5 à 4. Elle renferme :

Silice	29,84
Alumine	53,84
Chaux	20,38
Magnésie	0,24
Alcalis	2,46
Eau	1,32
Oxyde de fer	0,30
	98,38

Diaspore. Cristaux prismatiques renfermant des cristaux microscopiques de brookite. Densité = 3,38 ; dureté = 3,39. Composition :

Eau	14,8
Alumine	83,0
Oxyde ferrique et ac. titanique	3,0 à 4,50

(1) *Silliman's Americ. Journal*, t. XLII, p. 107 et 421. — *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 443 (1867), n° 15.

M. Jackson a, en outre, rencontré dans l'émeri de Chester un cristal de saphir de près de 1 centimètre de long, formé par une double pyramide hexagonale. Ce cristal est incrusté dans de la dolomie cristallisée.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage de la sarcine et de la xanthine dans la chair musculaire, par M. NEUBAUER (1).

D'après M. Strecker, la solution ammoniacale d'azotate d'argent donne dans les solutions ammoniacales de sarcine et de xanthine des précipités amorphes ayant respectivement pour composition :

$$C^{10}H^4Az^4O^2 + 2AgO \quad \text{et} \quad C^{10}H^4Az^4O^4 + 2HO.$$

Le précipité de sarcine se dissout facilement à l'ébullition, sans se décomposer, dans l'acide azotique à 1,1 de densité, et s'en sépare de nouveau complétement, par le refroidissement, en aiguilles blanches renfermant :

$$C^{10}H^4Az^4O^2 + AgO,AzO^5.$$

Ce produit peut être lavé à l'eau sans perdre d'argent. Dans les mêmes circonstances, la xanthine argentique donne un produit cristallin qui ne se dépose que lentement de la solution azotique et qui est décomposé par l'eau. L'auteur part de là pour séparer la xanthine de la sarcine.

L'extrait aqueux, après avoir déposé la créatine, est traité, en solution ammoniacale, par l'azotate d'argent, et le précipité est traité par l'acide azotique. L'auteur s'est assuré que toute la sarcine se dépose de nouveau lorsqu'il y a un excès d'argent dans la solution, ce qui a toujours lieu, lorsqu'on redissout sa combinaison argentique :

$$C^{10}H^4Az^4O^2 + 2AgO$$

dans l'acide azotique, puisque celui-ci abandonne :

$$C^{10}H^4Az^4O^2 + AgO,AzO^5.$$

Pour retirer la sarcine de ce dernier produit, on le fait digérer avec

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VI, p. 33. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 490.

de l'azotate d'argent ammoniacal, et on traite par l'acide sulfhydrique la combinaison argentique ainsi régénérée.

Pour doser la sarcine dans la chair musculaire, l'auteur traite 250 à 500 grammes de celle-ci par l'eau; on précipite par le sous-acétate de plomb et l'on évapore la liqueur filtrée après l'avoir débarrassée de l'excès de plomb; on dose la créatine contenue dans le résidu, d'après les méthodes indiquées; enfin les eaux-mères de celles-ci, débarrassées, par l'évaporation, de l'alcool qu'on a introduit pour isoler la créatine, sont traitées par l'ammoniaque et l'azotate d'argent, et le précipité redissous dans l'acide azotique bouillant à 1,1 de densité; après quelques heures toute la sarcine s'est déposée, combinée à l'azotate d'argent, et la liqueur filtrée donne avec l'ammoniaque un précipité jaunâtre qui renferme toute la xanthine.

CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches sur l'isomérie dans la série acétylénique, par MM. REBOUL et TRUCHOT (1).

L'objet de cette note est de montrer qu'à côté du groupe C^nH^{2n-2}, dont l'acétylène C^2H^2 est le premier terme, vient se ranger une série de carbures isomères dont la constitution peut être représentée par la formule :

$$\begin{matrix} C^{n'}H^{2n'-1} \\ C^{n'}H^{2n'-1} \end{matrix}$$

qui indique que ces corps sont formés par l'accolement de deux radicaux hydrocarbonés identiques. L'exposant du carbone s'y trouvant forcément pair, il en résulte qu'à chaque terme de la série acétylénique ne correspond pas un isomère dans la nouvelle série, mais seulement à ceux dans lesquels n est pair,

$$n' = \frac{n}{2},$$

c'est-à-dire de deux en deux.

Les premiers exemples de cette isomérie ont été fournis par l'hexoylène C^6H^{10} et le diallyle

$$\begin{matrix} C^3H^5 \\ C^3H^5 \end{matrix}.$$

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 73 (1867).

Les auteurs ont vérifié les résultats obtenus par M. E. Caventou, et en ont obtenu de nouveaux dont voici le résumé :

Le bromure d'hexylène, décomposé par la potasse alcoolique, donne de l'hexylène bromé $C^6H^{11}Br$, mélangé d'hexylène, que l'on sépare par distillations fractionnées.

L'hexylène bromé bout vers 138°; chauffé pendant une douzaine d'heures en vase clos et à 150°, avec de la potasse alcoolique, il fournit l'hexoylène en perdant HBr.

L'hexoylène a pour densité 0,71 à 13°. Son odeur est alliacée; son point d'ébullition oscille entre 76 et 80°, tandis que le diallyle bout à 59°.

Lorsqu'on ajoute peu à peu du brome à l'hexoylène bien refroidi, et qu'on s'arrête dès que la couleur du brome persiste, le liquide résultant, lavé à l'eau alcaline, puis séché, présente la composition du bromure $C^6H^{10}Br^2$. Celui-ci fixe à son tour du brome, et, après 15 heures de contact, il est transformé en tétrabromure. L'hexoylène se comporte donc comme le valérylène et non comme le diallyle.

Il est vraisemblable que le carbure, nommé rutylène, préparé par M. Bauer en décomposant le bromure de diamylène $(C^5H^{14})^2Br^2$ par la potasse alcoolique, est constitué par l'accolement de deux résidus amyliques,

$$\left.\begin{matrix} C^5H^9 \\ C^5H^9 \end{matrix}\right\} .$$

comme le diallyle est formé par l'accolement de deux résidus propyliques :

$$\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ C^3H^5 \end{matrix}\right\} .$$

Les auteurs ont préparé le décylène par la méthode indiquée par MM. Pelouze et Cahours, et l'ont traité par le brome.

Le bromure $C^{10}H^{20}Br^2$ a été décomposé par la potasse alcoolique, et le produit de cette action a été distillé au bain d'huile et précipité par l'eau, ce qui a fourni un mélange de décylène et de décylène bromé.

Ce dernier $C^{10}H^{19}Br$ est un liquide incolore qui brunit à la lumière. Sa densité est 1,109 à 15°. Il bout vers 215°. Chauffé à 180° en vase clos pendant 6 heures, avec trois fois son volume d'une solution alcoolique de potasse saturée, il fournit un mélange de décylène bromé inaltéré, de carbure $C^{10}H^{18}$ et d'un éther mixte $C^{10}H^{19},C^2H^5O$ dont on sépare par distillation fractionnée le carbure, qui est beaucoup plus volatil.

C'est un liquide plus léger que l'eau, bouillant vers 165°, c'est-à-dire à quelques degrés plus haut que le décylène; il est au décylène ce que l'hexoylène est à l'hexylène, ce que le valérylène est à l'amylène. Sa formule est $C^{10}H^{8}$; les auteurs proposent de lui donner le nom de *décénylène*.

Traité peu à peu par le brome, dans un mélange réfrigérant, jusqu'à ce que la couleur persiste, il fournit un liquide ayant sensiblement la composition du dibromure $C^{10}H^{18}Br^{2}$, et se transformant en un liquide épais qui est le tétrabromure $C^{10}H^{18}Br^{4}$.

Note préalable sur l'isoxylol, un isomère du xylol,
par **MM. R. FITTIG** et **VELGUTH** (1).

Le mésitylène, ainsi que l'a montré M. Fittig, se transforme, sous l'influence de l'acide azotique, en un acide bien cristallisé, l'*acide mésitylénique* (2) $C^{9}H^{10}O^{2}$, possédant tous les caractères d'un homologue de l'acide benzoïque. Distillé avec un excès de chaux, il se dédouble suivant l'équation :

$$C^{9}H^{10}O^{2} = C^{8}H^{10} + CO^{2}.$$

L'hydrocarbure ainsi obtenu, rectifié sur du sodium, bout à 137-138°. Les auteurs le nomment *isoxylol*; il ressemble beaucoup au xylol du goudron de houille. L'acide azotique fumant le transforme en dérivé dinitré, cristallisant comme le dinitroxylol et fusible à la même température (93°). Le dérivé trinitré, obtenu par un mélange d'acides sulfurique et azotique fumant, ressemble également au trinitroxylol fusible à 175°. Le dérivé bibromé a également les mêmes caractères dans les deux cas. Néanmoins l'isoxylol et le xylol ne sont pas identiques, ainsi qu'on le voit par leurs produits d'oxydation. Le xylol, traité par l'acide azotique étendu, se transforme en acide toluique; l'isoxylol, au contraire, n'est oxydé que très-lentement et ne fournit pas d'acide toluique. Un mélange d'acide sulfurique et de bichromate transforme le xylol en acide téréphtalique; l'isoxylol, de son côté, n'est que très-lentement attaqué; néanmoins, après plusieurs jours d'ébullition, il donne de beaux prismes brillants qui se déposent à la surface du mélange; on peut purifier ces cristaux par un simple lavage à l'eau froide et une cristallisation dans l'eau bouillante. Ce produit est un acide isomérique avec les acides phtalique et téréphtalique; les auteurs le nomment *acide isophtalique*. Il est peu soluble dans l'eau bouillante,

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 526.
(2) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 49 (1867).

soluble dans l'alcool. Il cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles très-déliées, fusibles à 300° et volatiles sans décomposition. Ces caractères le distinguent de l'acide téréphtalique. Quant à l'acide phtalique, il cristallise généralement en lamelles; il peut pourtant être aussi obtenu en aiguilles ; mais celles-ci se distinguent facilement des cristaux d'acide isophtalique ; elles sont beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante. Les sels barytiques des acides phtalique et téréphtalique sont presque insolubles dans l'eau bouillante ; l'*isophtalate de baryum* est extrêmement soluble et ne se dépose en aiguilles incolores que d'une solution très-concentrée.

L'*isophtalate de calcium*, moins soluble que le précédent, est beaucoup plus soluble que les sels de calcium des deux autres acides ; il se sépare de sa solution, par une évaporation à chaud, en fines aiguilles dont la solubilité est à peu près la même à chaud et à froid.

M. de Fustenbach a obtenu par une oxydation lente de l'acide mésitylénique, un homologue de l'acide isophtalique, $C^9H^8O^4$, en même temps qu'un acide tribasique déjà décrit par M. Fittig, l'acide trimésique (1). L'acide $C^9H^8O^4$ est très-peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et cristallisable en aiguilles incolores. Le sel de baryum $BaC^9H^6O^4 + H^5O$ est soluble et cristallisable.

Action de l'eau sur les hydrates de carbone, à une température élevée, par M. O. LOEW (2).

Lorsqu'on chauffe du sucre avec de l'eau à 160°, dans des tubes scellés, il se décompose ; il y a production d'acide carbonique et dépôt de charbon. Le contenu noir des tubes a une réaction fortement acide, et si l'on distille, il passe de l'acide formique avec de l'eau. Il se forme en outre une petite quantité d'acide ulmique dans cette réaction. Si l'on traite de même du sucre par de l'alcool, il reste complétement inaltéré ; il en est de même avec l'eau de baryte à 170° ; dans ce cas, il se sépare de beaux cristaux de sucrate de baryte. Les congénères se décomposent également par l'eau à 170° ; l'amidon, la gomme, le sucre de lait donnent de même du charbon, de l'acide carbonique et de l'acide formique. La gomme fournit, en outre, un acide particulier peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et dont l'auteur poursuit l'étude.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 57 (1867).

(2) *Sillim. Amer. Journ*, 2e sér., t. XLIII, p. 371. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 510.

Synthèse du toluène-diéthyle, par MM. LIPPMANN et LOUGUININE (1).

Le chlorobenzol agit avec une violence extrême sur le zinc-éthyle. Si l'on étend chacun de ces corps de quatre à cinq fois son poids de benzine, et qu'après avoir placé le chlorobenzol dans un mélange réfrigérant, on y ajoute le zinc-éthyle par petites portions, le mélange se prend en une masse blanche et solide qui est imbibée de benzine et d'un liquide ayant une odeur distincte de la benzine. On traite par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique pour dissoudre le chlorure de zinc et on sépare la couche huileuse. Elle contient un hydrocarbure et de la benzine, que l'on enlève par une distillation au bain-marie; puis l'hydrocarbure est chauffé pendant trois ou quatre jours dans des tubes scellés avec du sodium que l'on renouvelle jusqu'à ce qu'il cesse de s'attaquer, afin d'enlever des matières chlorées et oxygénées non détruites. Le liquide ainsi purifié bout de 175 à 180°. Son analyse conduit à la formule $C^{11}H^{16}$ (2) obtenue en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Chlorobenzol.}}{C^6H^5,C\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\H\end{matrix}\right.} + \text{Zn}\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right. = \underset{\text{Toluène-diéthyle.}}{C^6H^5,C\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right.} + \text{Zn}Cl^2.$$

La densité de vapeur vérifie cette formule. Ce carbure est un liquide incolore, aromatique, dont la densité est 0,875. Les auteurs le nomment *toluène-diéthyle*. Il bout à 193°, tandis que l'amyle-phényle de M. Fittig bout à 178°; par conséquent ces corps sont isomères et non pas identiques.

Sur l'hydrure de sulfophényle (3), par MM. R. OTTO et H. OSTROP (4).

Préparation. On ajoute de l'amalgame de sodium, par petites portions, à du chlorure de sulfophényle parfaitement desséché et étendu de plusieurs fois son volume d'éther anhydre et débarrassé d'alcool; la réaction est terminée lorsqu'une petite portion du mélange, après l'é-

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 349 (1867).

(2) C = 12; H = 1.

(3) Les auteurs appellent ce composé acide benzosulfureux (*benzolschweflige saüre*); M. Kalle (*Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 143) l'appelle acide benzylsulfureux; et M. Friedel, hydrure de sulfophényle.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 365. [Nouv. sér., t. LXV.] Mars 1867.

vaporation de l'éther, ne présente plus l'odeur de chlorure de sulfophényle et donne une solution limpide avec l'eau.

On opère dans un matras muni d'un réfrigérant ascendant et on a soin de refroidir. La matière qu'on obtient est soumise à la distillation pour chasser l'éther, puis dissoute dans le moins d'eau possible ; on ajoute de l'acide chlorhydrique; il se forme une masse cristalline qui est de l'hydrure de sulfophényle; on fait dissoudre dans l'eau bouillante et on obtient des cristaux de la substance à l'état de pureté (1).

Propriétés. Les propriétés constatées par les auteurs confirment les observations de M. Kalle (2). L'hydrure de sulfophényle constitue des prismes (scalénoèdres) atteignant parfois deux pouces de longueur, groupés en étoiles, striés, d'un éclat vitreux, ressemblant au spath calcaire, incolores ou d'un jaune pâle; il se dissout facilement dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, peu dans l'eau froide. Sa solution est acide; la teinture de tournesol est d'abord rouge, puis blanchit comme par l'acide sulfureux. Le point de fusion est compris entre 68 et 69° centigr. Au-dessus de 108° il y a décomposition. A l'air ce composé devient d'abord humide, puis se liquéfie, absorbe un atome d'oxygène et se transforme en acide phénylsulfureux.

Action de l'acide azotique fumant. L'hydrure de sulfophényle se dissout dans l'acide azotique fumant moyennement concentré lorsqu'on chauffe modérément; il se forme des acides phénylsulfureux et phénylsulfureux nitré.

L'acide azotique fumant exerce, déjà à la température ordinaire, une action énergique; il dissout l'hydrure de sulfophényle. Lorsqu'on ajoute de l'eau à la dissolution, il se forme une substance qui cristallise de la solution alcoolique sous forme de rhomboèdres, durs, d'un éclat vitreux. Point de fusion, 98°,5 centigr.

Cette combinaison, chauffée sur la lame de platine, déflagre et laisse un charbon poreux peu combustible. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble dans l'alcool à froid, plus soluble à chaud. Sa composition est exprimée par la formule suivante :

$$C^{18}H^{16}Az^{2}S^{3}O^{6} \text{ (3)},$$

(1) Les auteurs, en opérant de la sorte, ont obtenu jusqu'aux deux tiers de la quantité théorique. La réussite dépend de diverses conditions; entre autres celles-ci : on ne doit jamais employer plus de 50 à 60 grammes de chlorure à la fois. Il faut éviter, autant que possible, l'accès de l'oxygène de l'air; il faut employer de l'eau bouillie et des récipients remplis d'anhydride carbonique.

(2) *Loc. cit.*

(3) C = 12; Az = 14; O = 16; H = 1.

et elle prend naissance en vertu de l'équation :

$$3C^6H^6SO^2 + 2AzHO^2 = C^{18}H^{16}Az^2S^3O^6 + 2H^2O + 2O.$$

La solution aqueuse dans laquelle ce composé s'est déposé renferme de l'acide sulfurique et de la nitrobenzine dont la quantité s'accroît avec la température du liquide auquel on ajoute l'hydrure de sulfophényle. En outre, on constate la présence de l'acide phénylsulfureux nitré $C^6H^5(AzO^2)SO^3$.

Dans l'équation ci-dessus, on ne tient compte que de l'action de l'acide azoteux; en faisant intervenir l'acide azotique, on explique la réaction par l'équation suivante :

$$5C^6H^6SO^2 + 6AzHO^3 = \underset{\text{Composé nouveau.}}{C^{18}H^{16}Az^2S^3O^6} + \underset{\text{Ac. phénylsulfureux nitré.}}{C^6H^5(AzO^2)SO^3}$$

$$+ \underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^6H^5(AzO^2)} + 4H^2O + SH^2O^4 + 2AzO^2 + 3O.$$

Action du brome. L'hydrure de sulfophényle, mis en suspension dans l'eau, absorbe rapidement du brome avec un faible dégagement de chaleur; il se produit du bromure de sulfophényle, et de l'acide bromhydrique est mis en liberté.

D'après sa composition, cette combinaison peut être aussi bien de l'acide benzosulfureux bromé que du bromure d'acide phénylsulfureux (bromhydrine). On a en effet :

$$\underset{\substack{\text{Bromure}\\ \text{d'acide phénylsulfureux}\\ \text{ou bromure de sulfophényle.}}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\ SO^2\\ Br\end{matrix}\right\}} \quad \text{et} \quad \underset{\substack{\text{Acide bromo-}\\ \text{benzosulfureux.}}}{\left.\begin{matrix}C^6H^4Br\\ SO\\ H\end{matrix}\right\}O.}$$

D'après les réactions chimiques, c'est le dernier de ces composés qu'on aurait; car en faisant agir de l'ammoniaque on n'obtient pas le sel ammoniacal de l'acide bromobenzosulfureux, mais du bromure d'ammonium et une amide identique avec la sulfophénylamide préparée avec le chlorure de sulfophényle (1).

Ce bromure constitue une huile incolore, d'une odeur particulière qui ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant d'azotate d'ammoniaque. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

(1) La sulfophénylamide obtenue par les auteurs

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5SO^2\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$$

Action du perchlorure de phosphore. On ajoute peu à peu une molécule de perchlorure à une molécule d'hydrure (30 grammes environ); il s'établit une vive réaction; il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique et le liquide se colore en jaune. On verse avec précaution dans l'eau et on lave; on obtient ainsi une huile jaunâtre, plus dense que l'eau. Cette huile renferme beaucoup de chlorure de sulfophényle et une petite quantité d'un autre corps.

L'équation suivante rend compte de la production du chlorure de sulfophényle :

$$C^6H^6SO^2 + PhCl^5 = C^6H^5ClSO^2 + PhCl^3 + HCl,$$

et celle-ci de la formation du corps qui l'accompagne :

$$2C^6H^6SO^2 + PhCl^3 = PhCl^3O + 2HCl + C^{12}H^{10}S^2O^3.$$

On n'a pu isoler ce dernier à l'état de pureté parfaite; ce n'est qu'en traitant le mélange par la potasse très-étendue qu'on est parvenu à le séparer du chlorure de sulfophényle.

Sur la synthèse des alcools au moyen des éthers chlorés, par M. A. LIEBEN (1).

L'auteur cherche depuis 1858 (2) une méthode qui permette de préparer les alcools supérieurs au moyen des homologues inférieurs, et qui donne en même temps une idée nette sur la constitution des corps obtenus par synthèse. Il fait réagir les composés du zinc avec les radicaux alcooliques sur les produits de substitution chlorés. Les éthers simples chlorés sont les corps employés de préférence, car ici les composés zinc-alcooliques n'agissent ainsi que sur le chlore et laissent l'oxygène intact; la même chose n'aurait pas lieu avec les dérivés chlorés des alcools, des acides gras et des aldéhydes, par exemple.

La préparation de l'éther méthylique chloré a présenté des obstacles inattendus; aussi a-t-on choisi l'éther éthylique chloré, dont les pro-

est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, surtout si elle renferme de l'ammoniaque. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle cristallise en grandes feuilles nacrées. Elle fond à 149° centigr. (les Traités de chimie indiquent 128° centig.). Pour contrôler ces résultats, les auteurs ont préparé de la sulfophénylamide avec le chlorure de sulfophényle et ont constaté les mêmes propriétés.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 236. [Nouv. sér., t. LXV.] Février 1867.

(2) Les travaux de MM. Freund, Rieth et Beilstein, Borodine, Boutlerow, etc., ont en partie confirmé les opinions émises dans le travail de l'auteur. (*Réd.*)

priétés ont d'abord été étudiées avec soin. Le résultat a été que cet éther est constitué ainsi que l'indique la formule suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3Cl^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O \quad (1).$$

Le chlore n'est pas placé symétriquement dans les deux radicaux éthyle (2).

L'auteur a décrit précédemment, en commun avec M. Bauer (3), l'action du zinc-éthyle et du zinc-méthyle sur l'éther chloré. Ils ont obtenu l'éther éthyle-chloré $C^6H^{13}ClO$, dont la formule rationnelle est, en vertu de ce qui a été dit plus haut :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3ClC^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O.$$

Lorsqu'on fait agir de l'acide iodhydrique concentré sur ce composé, le chlore est, pour la majeure partie, remplacé par de l'hydrogène et on obtient de l'acide chlorhydrique, de l'iode, quelques produits secondaires et une huile lourde renfermant de l'iodure d'éthyle, du chlorure d'éthyle éthylé et de l'iodure éthylé d'éthyle. L'iodure d'éthyle éthylé a la composition et le point d'ébullition de l'iodure de butyle de M. Wurtz. Ce composé agit sur l'acétate d'argent déjà à la température ordinaire; il se forme un éther acétique éthylé d'une odeur de fruit agréable, et un gaz condensable qui est du butylène ou un isomère.

L'acétate d'éthyle éthylé fournit, par une ébullition prolongée avec une lessive de potasse concentrée, de l'alcool éthylique éthylé qui ressemble par ses propriétés à l'alcool butylique que M. Wurtz a extrait des huiles provenant des mélasses de betteraves; toutefois l'auteur pense qu'il n'est pas identique avec l'alcool butylique normal, mais avec l'hydrate de butylène. Si cette hypothèse se vérifie, la constitution des nouveaux alcools (hydrates) découverts par M. Wurtz serait éclaircie, et l'opinion de M. Kolbe, qui les considère comme des alcools secondaires, serait confirmée.

En conséquence de l'hypothèse généralement admise aujourd'hui sur l'atomicité des éléments et sur la formation des composés renfer-

(1) $C = 12$; $O = 16$; $H = 1$.

(2) Il convient de modifier la nomenclature des éthers chlorés : l'éther bichloré $C^4H^6Cl^4O$ découvert par M. Malaguti devra s'appeler dorénavant *éther quadrichloré*, et l'éther $C^4H^8Cl^2O$ que l'auteur a appelé jusqu'à present, pour éviter des confusions, éther monochloré, devra être appelé *éther bichloré*.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. v, p. 28 (1863).

mant du carbone, on doit admettre l'existence de quatre alcools butyliques isomériques :

$$
\begin{array}{cccc}
\text{I.} & \text{II.} & \text{III.} & \text{IV.} \\
C\left\{\begin{array}{l} CH^2,CH^2,CH^3 \\ H \\ H \\ OH \end{array}\right. &
C\left\{\begin{array}{l} CH,CH^3,CH^3 \\ H \\ H \\ OH \end{array}\right. &
C\left\{\begin{array}{l} CH^2,CH^3 \\ CH^3 \\ H \\ OH \end{array}\right. &
C\left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \\ OH. \end{array}\right.
\end{array}
$$

La méthode synthétique suivie par l'auteur exclut les formules II et IV pour l'alcool obtenu ; et si l'alcool éthylique éthylé diffère de l'alcool butylique normal dont la formule est représentée par I, il ne reste plus qu'à lui attribuer la constitution exprimée par III ; ce serait alors un alcool secondaire, et il devrait être appelé *éthyle-méthyle-carbinol* (Kolbe). L'examen des produits d'oxydation décidera dans ce cas.

Dans le travail cité plus haut, exécuté par l'auteur avec M. Bauer, on a aussi décrit l'éther biéthylé auquel revient la formule :

$$
\left.\begin{array}{r} C^2H^3,C^2H^5,C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array}\right\} O.
$$

Traité par l'acide iodhydrique concentré, ce composé fournit de l'iodure d'éthyle et de l'iodure d'éthyle biéthylé ; il est probable que ce dernier donnera naissance à l'alcool éthylique biéthylé, qui sera un alcool secondaire ou tertiaire, et en tout cas isomérique seulement avec l'alcool hexylique.

Ces indications font concevoir le grand nombre d'alcools primaires et tertiaires qu'on pourra obtenir par synthèse au moyen de cette méthode, selon la nature des radicaux alcooliques et le nombre d'atomes de chlore (un ou deux) substitués dans l'éther bichloré. Lorsqu'on emploiera l'éther méthylique chloré et d'autres éthers chlorés, on pourra préparer toute espèce d'alcools de la série grasse, tant normaux qu'isomères.

Action de l'iodure d'éthyle et du zinc sur l'éther sulfurique, par M. A. CLAUS (1).

L'auteur a étudié l'action de l'iodure d'éthyle sur l'éther sulfurique (sulfate d'éthyle) en présence du zinc en excès, et il a constaté la production de l'acide éthylsulfureux :

$$
\begin{array}{cc} & \rlap{-}C^2H^5 \\ \rlap{-}S & \rlap{-}O \\ & \rlap{-}OH \end{array} \quad (2),
$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 228. [Nouv. sér., t. LXV.] Février 1867.

(2) Nous ferons remarquer que d'après la nomenclature usuelle l'acide éthyl-

c'est-à-dire de l'acide sulfureux dans lequel une affinité de soufre est saturée par C^2H^5, le soufre étant considéré comme tétratomique (1).

La réaction a lieu à une température moyenne et est achevée au bout de trois à quatre jours. Il se produit une masse résineuse d'un vert foncé, fusible par la chaleur en un liquide sirupeux. Lorsqu'on ajoute de l'eau, il s'établit une vive réaction avec développement de chaleur, il se dégage un gaz et il se dépose de l'hydrate d'oxyde de zinc. Pour rendre la réaction moins violente, l'auteur a refroidi et a dilué l'eau avec de l'éther; il a ainsi obtenu un liquide aqueux et un autre éthéré; le premier renfermait de l'iodure de zinc, du sulfate et du sulfite de zinc; le second tenait en dissolution une matière organique qui, ne paraissant pas pouvoir être obtenue à l'état de pureté au moyen de la distillation fractionnée, a été soumise à la saponification par l'hydrate de baryte. Il s'est produit de l'éthylsulfite de baryte $C^4H^{10}BaS^2O^4$ (qui renferme probablement $3H^2O$ de cristallisation) sous forme de beaux cristaux nacrés.

Lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent à une solution étendue d'éthylsulfite de baryte, il se forme un précipité, blanc, caillebotté, peu soluble dans l'eau froide ou bouillante, et qui se décompose complétement pendant une ébullition prolongée en même temps que l'argent est éliminé. L'acide azotique concentré (renfermant de l'acide azoteux) décompose le sel de baryte; tout le soufre passe à l'état d'acide sulfurique. Il semble qu'ici il ne se forme pas préalablement d'acide

sulfureux représente le composé

$$S\begin{cases} OC^2H^5 \\ O \\ OH \end{cases}.$$

L'auteur adopte la formule de M. Kolbe :

$$S\begin{cases} C^2H^5 \\ O \\ OH \end{cases}$$

dérivant de l'acide sulfureux

$$S\begin{cases} OH \\ O \\ OH \end{cases}$$

par la substitution de C^2H^5 à OH, tandis que l'acide éthylsulfureux

$$S\begin{cases} OC^2H^5 \\ O \\ OH \end{cases}$$

en dérive par la substitution de OC^2H^5 à OH. DE CL.

(1) M. Wischin (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 364) a obtenu le même corps en faisant réagir le zinc-éthyle sur l'anhydride sulfurique.

éthylsulfurique, ainsi que M. Wischin (1) l'a constaté pour l'acide éthylsulfureux libre.

L'auteur rapproche la formation de l'acide éthylsulfureux de celle des dérivés de l'acide oxalique obtenus par MM. Frankland et Duppa, et l'exprime par les équations suivantes :

$$S \begin{array}{l} \Theta C^2H^5 \\ \Theta \\ \Theta \\ \Theta C^2H^5 \end{array} (2) + 3Zn + 2(C^2H^5I) = S \begin{array}{l} \Theta Zn C^2H^5 \\ \Theta \\ \Theta C^2H^5 \end{array} + Zn \begin{array}{l} C^2H^5 \\ \Theta C^2H^5 \end{array} + ZnI^2,$$

$$S \begin{array}{l} \Theta Zn C^2H^5 \\ \Theta \\ \Theta C^2H^5 \end{array} + \Theta H^2 = S \begin{array}{l} C^2H^5 \\ \Theta \\ \Theta C^2H^5 \end{array} + Zn \begin{array}{l} \Theta H \\ \Theta H \end{array}.$$

L'existence du dérivé zincique est rendue probable par la formation de l'hydrate d'oxyde de zinc qui a lieu lorsqu'on ajoute de l'eau. Il va sans dire que l'eau décomposerait en même temps le zinc-éthyle-oxéthylate en hydrate de zinc et alcool.

S'ils était formé réellement dans cette réaction de l'étheréthylsulfureux, il constituerait un isomère de la diéthylsulfane décrite par M. A. d'Oefele (3).

Sur les dérivés nitrés des éthers benzyliques, par M. Ed. GRIMAUX (4).

On connaît deux acides isomères de la formule :

$$C^7H^5(AzO^2)O^2 \ (5),$$

l'acide nitrobenzoïque et l'acide nitrazodracylique. L'auteur s'est proposé de préparer les dérivés nitrés de ces corps.

(1) *Loc. cit.*

(2) Cette formule dérive de l'hydrate d'acide sulfurique où le soufre serait hexatomique.

On voit aussi que la différence entre la réaction qu'éprouve l'acide oxalique et celle qui a lieu avec l'éther sulfurique consiste en ce que dans ce dernier cas un atome d'oxygène est éliminé sans être remplacé et que l'éthyle se substitue à un atome d'hydroxyle, tandis que dans l'acide oxalique l'hydrate subsiste et l'oxygène enlevé par le zinc est remplacé par deux atomes d'éthyle.

En adoptant cette interprétation, on admettrait que le soufre hexatomique devient tétratomique. Mais cette hypothèse n'est pas nécessaire, car l'acide sulfurique peut avoir la formule :

$$\begin{array}{l} S \\ \Theta \end{array} \begin{array}{l} \Theta H \\ \Theta \\ \Theta H \end{array}$$

et alors le soufre est tétratomique. DE CL.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 212 (1864).

(4) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 211 (1867).

(5) $C = 12$; $Az = 14$; $O = 16$; $H = 1$.

On peut préparer l'alcool nitrobenzylique par une réaction analogue à celle qui a permis à M. Cannizzaro de transformer l'hydrure de benzoyle en alcool benzylique. Lorsqu'on dissout l'hydrure de benzoyle nitré dans une solution alcoolique de potasse, le mélange s'échauffe et se prend en masse.

L'addition de l'eau dissout le nitrobenzoate et sépare une huile épaisse qui ne peut être que de l'alcool nitrobenzylique, car on a :

$$2[C^7H^5(AzO^2)O^2] + KHO = C^7H^4(AzO^2)O^2K + C^7H^7(AzO^2)O.$$

Cette huile visqueuse se décompose à la distillation sous la pression ordinaire. La petite quantité obtenue n'a pas permis de la purifier suffisamment, et elle a fourni un chiffre trop élevé pour le carbone.

Le chlorure de benzyle, traité par l'acide azotique fumant, donne un dérivé nitré déjà signalé par M. Beilstein, et qui, suivant ce chimiste, donne l'acide nitrodracylique par oxydation.

Ce chlorure est appelé par M. Grimaux *chlorure de nitrodracéthyle.* Ce corps a pour formule :

$$C^6H^4(AzO^2)CH^2,Cl;$$

il cristallise en fines aiguilles blanches ou en lames nacrées. Il est très-soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Il fond à 70°. Il produit sur les muqueuses une sensation de brûlure très-vive. Il donne, au contact d'une solution alcoolique de potasse, du chlorure de potassium qui se précipite et de l'acétate de nitrodracéthyle,

$$C^6H^4(AzO^2),CH^2(C^2H^3O^2).$$

Celui-ci est un peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise en feuillets minces brillants. Il fond à 85°.

En traitant l'acétate de benzyle par l'acide azotique fumant dans le but d'obtenir l'isomère du corps précédent, l'auteur a obtenu une huile épaisse dont il a séparé un corps blanc, solide, qui n'a pas encore été étudié.

Sur l'action du carbonate d'ammoniaque sur l'éther monochloracétique, par M. W. HEINTZ (1).

L'auteur a pensé qu'en faisant agir le carbonate de soude sur l'éther monochloracétique il introduirait le carbonyle dans l'acide glycolique ; ayant rencontré des difficultés, il a remplacé le sel de soude

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 355. [Nouv. sér., t. LXV.] Mars 1867.

par le sel d'ammoniaque, mais il a reconnu que la réaction ne se passait pas selon ses prévisions. Lorsqu'on fait chauffer 1 partie de carbonate d'ammoniaque avec 2 parties d'éther monochloracétique en vase clos à 120° centigr., pendant six heures, il se développe beaucoup d'anhydride carbonique et il se forme un mélange de matières solide et liquide. On fait dissoudre dans un peu d'eau la matière solide et on sépare de la substance liquide qui est plus dense. On traite cette dernière par de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, ensuite par une solution étendue de carbonate de soude, enfin avec de l'eau; on dessèche et on soumet à la distillation fractionnée. Il passe d'abord un peu d'éther monochloracétique qui a échappé à la décomposition, ensuite on recueille les produits passant entre 260 et 295° centigr. La portion qui passe de 280 à 290° centigr. renferme de l'éther triglycolamidique. Celui-ci se forme en vertu de l'équation suivante :

$$4\,AzH^3 + \left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix} C^2H^2O \\ Cl \end{matrix}\right\} \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O = 3\,\left.\begin{matrix} AzH^4 \\ Cl \end{matrix}\right\} + Az\left(\left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O\right)^3.$$

L'anhydride carbonique n'exerce pas d'action dans cette décomposition; elle est analogue à celle qui a lieu lorsque l'ammoniaque aqueuse agit sur l'acide monochloracétique et détermine la formation de l'acide triglycolamidique. Dans ce dernier cas, l'acide diglycolamidique et le glycocolle sont des produits accessoires.

Si la comparaison des deux réactions est exacte, il doit se former, dans le cas qui nous occupe, les éthers du glycocolle et de l'acide diglycolamidique. L'auteur n'a pu retirer, par la distillation fractionnée du liquide passant de 260 à 280° centigr., ces deux éthers qui n'ont pas encore été étudiés; il n'a pas réussi à les débarrasser de l'éther monochloracétique qui les accompagne; il a donc transformé ce mélange en amides au moyen de l'ammoniaque anhydre. De même que l'acide triglycolamidique donne la triamide de l'acide triglycolamidique, l'acide diglycolamidique doit donner la diamide, et le glycocolle la monamide.

Voici les formules de ces corps :

$$Az\left\{\begin{matrix} Az(C^2H^2O,H,H) \\ Az(C^2H^2O,H,H) \\ Az(C^2H^2O,H,H) \end{matrix}\right. ; \quad Az\left\{\begin{matrix} Az(C^2H^2O,H,H) \\ Az(C^2H^2O,H,H) \\ H \end{matrix}\right. ; \quad Az\left\{\begin{matrix} Az(C^2H^2O,H,H) \\ H \\ H \end{matrix}\right. .$$

Trioxéthylénammonamine. Dioxéthylénammonamine. Oxéthylénammonamine.

Les éthers monochloracétique et triglycolamidique devant se trouver également dans le mélange, il a dû se former de la monochloracétamide et de la triamide triglycolamidique.

Par un procédé analytique qu'on trouvera décrit en détail dans le mémoire de l'auteur, on a pu constater la présence du glycocolle; quant à celle de l'acide diglycolamidique, elle n'a pas été reconnue d'une manière certaine.

Cependant, pour compléter l'étude de l'action du carbonate d'ammoniaque sur l'éther monochloracétique, l'auteur a encore examiné la solution aqueuse et la solution chlorhydrique du contenu des tubes chauffés à 120° centigr. Le premier de ces liquides renferme du chlorhydrate d'ammoniaque et du glycocolle, mais point d'acide diglycolamidique.

La solution chlorhydrique contient, outre l'acide triglycolamidique, un peu d'acide diglycolamidique et de glycocolle.

Tous ces faits font voir que la réaction a lieu de la manière suivante, et qu'elle présente une analogie complète avec l'action de l'ammoniaque sur l'éther monochloracétique :

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\ Cl\end{matrix}\right\}\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O + 2AzH^3 = \left.\begin{matrix}AzH^4\\ Cl\end{matrix}\right\} + Az\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O.\\ H\\ H\end{matrix}\right.$$

$$\text{II.}\quad 2\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\ Cl\end{matrix}\right\}\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O + 3AzH^3 = 2\left.\begin{matrix}AzH^4\\ Cl\end{matrix}\right\} + Az\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O.\\ \left.\begin{matrix}C^2H^2O\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O.\\ H\end{matrix}\right.$$

$$\text{III.}\quad 3\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\ Cl\end{matrix}\right\}\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O + 4AzH^3 = 3\left.\begin{matrix}AzH^4\\ Cl\end{matrix}\right\} + Az\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O.\\ \left.\begin{matrix}C^2H^2O\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O.\\ \left.\begin{matrix}C^2H^2O\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O.\end{matrix}\right.$$

Sur la formation de l'acide succinique en partant du chlorure d'éthylidène, par M. Maxwell SIMPSON (1).

On a mélangé 1 molécule de chlorure d'éthyle chloré, corps identique avec le chlorure d'éthylidène, avec 2 molécules de cyanure de potassium et une grande quantité d'alcool. Le mélange a été chauffé dans un matras scellé, pendant 27 heures, à 166 ou 180°. Le matras a été ouvert et son contenu filtré. Le liquide a été traité par la potasse solide au bain-marie tant qu'il s'est dégagé de l'ammoniaque, puis on a distillé l'alcool et ajouté un excès d'acide azotique au résidu. Ce dernier a été évaporé à sec à une basse température, et l'acide organique

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 351 (1867).

libre a été dissous dans l'alcool. Il a la composition et toutes les propriétés de l'acide succinique.

Il était rationnel de penser que puisque le chlorure d'éthylène donne avec le cyanure de potassium de l'acide succinique, son isomère, le chlorure d'éthylidène, fournirait un isomère de l'acide succinique.

L'identité de l'acide obtenu avec ces deux corps tient probablement à ce que le chlorure d'éthylidène, porté à une haute température en présence du cyanure de potassium, se change en chlorure d'éthylène, 1 atome d'hydrogène ayant changé de place avec 1 atome de chlore :

$$\begin{matrix} CH^2H \\ | \\ CHCl^2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH^2Cl \\ \\ CH^2Cl. \end{matrix} \quad (1)$$

Sur quelques dérivés de l'acide iséthionique.
par M. J. Y. BUCHANAN (2).

L'auteur, dans l'intention de faire réagir l'éthylate de soude sur le chlorure de l'acide chloréthylsulfurique, a ajouté à ce dernier de l'alcool anhydre; il a été surpris de voir la température s'élever.

Le mélange chauffé a dégagé beaucoup de chlorure d'éthyle; après avoir séparé l'alcool par la distillation et à l'aide du vide, l'auteur a obtenu un liquide peu coloré, ayant une odeur éthérée et acide, qui se décompose à la distillation et ne donne pas de nombres constants à l'analyse. Sa composition est intermédiaire entre celle de l'acide chloréthylsulfurique et celle de son éther.

L'éthylate de soude, étendu d'alcool anhydre, a été mis en réaction avec le chlorure de l'acide chloracétylsulfurique jusqu'à ce que le liquide possédât une réaction alcaline. Il se dépose du chlorure de sodium; on le sépare par le filtre; il se précipite par le refroidissement des cristaux blancs peu solubles dans l'alcool froid, qui constituent le sel de soude de l'acide éthyl-iséthionique.

Sur l'acide carminique, par MM. H. HLASIWETZ
et A. GRABOWSKI (3).

Les recherches sur l'acide carminique exécutées jusqu'à ce jour par les différents chimistes, n'ont pas fourni de résultats concordants;

(1) $C = 12$; $Cl = 35{,}5$; $H = 1$.

(2) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 417 (1867).

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 329. [Nouv. sér., t. LXV. Mars 1867.

aussi M. Schaller (1) lui assigne-t-il la formule $C^9H^{10}O^6$; M. Schützenberger (2) adopte $C^9H^8O^5$, et M. Warren de la Rue (3), $C^{17}H^{14}O^8$.

Les auteurs ont constaté que lorsqu'on fait bouillir l'acide carminique avec de l'acide sulfurique faible, il se forme une matière sucrée, et que la matière colorante qu'on sépare ne possède plus la composition qu'on a attribuée jusqu'à présent à l'acide carminique; il semble donc que ce dernier est un composé plus complexe qu'on ne l'avait cru.

Ce sucre forme avec le baryum une combinaison dont la formule est $C^6H^9BaO^5$ (4) et qui constitue une matière gommeuse, pouvant être réduite en une poudre blanche.

Le sucre lui-même se présente sous la forme d'une masse amorphe molle, hygroscopique, jaune de miel, d'une odeur faible de caramel et d'une saveur amère. Il brûle comme le sucre ordinaire, mais laisse des traces de cendres. Il réduit facilement la liqueur cuivrique de Frommherz, est sensible, même en très-petite quantité, à l'épreuve de Pettenkofer, mais n'est pas susceptible de fermenter et n'agit pas sur la lumière polarisée. Il est peu soluble dans l'alcool; desséché pendant longtemps au bain-marie, il devient de plus en plus foncé, perd de son poids et répand une odeur de caramel. Desséché à 50° centig., sa composition répond à la formule $C^6H^{10}O^5$; à la température de 100° centig. il perd une molécule d'eau. Les auteurs nomment *rouge de carmin* (*Carminroth*) la matière colorante, et conservent le nom d'acide carminique au composé qui se transforme en sucre et en rouge de carmin.

Rouge de carmin. On prépare la matière colorante de la manière suivante. Une décoction de cochenille dans l'eau bouillante est précipitée par l'acétate de plomb; on lave soigneusement avec de l'eau et on décompose par l'acide sulfurique dilué; on filtre; on a une solution d'un rouge foncé dans laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter du plomb tenu en dissolution; on filtre de nouveau et on ajoute un peu d'acide en faisant bouillir. C'est alors que le sucre se forme; on neutralise par le carbonate de baryum, on filtre et on précipite par l'acétate de plomb. Le dépôt est décomposé par l'acide chlorhydrique faible; la couleur passe au rouge écarlate; on filtre, on fait passer un courant d'hydrogène sul-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 414 (1864).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 52 (1858).

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIV, p. 20.

(4) Ba = 68,5.

furé dans la liqueur et on évapore à une douce chaleur. Le résidu est dissous de nouveau dans l'eau froide, après la séparation de quelques flocons résineux; on évapore dans le vide. On obtient ainsi une masse brillante rouge pourpre foncé avec un reflet vert, qui, réduite en poudre, devient d'un rouge cinabre foncé; elle est insoluble dans l'éther et donne des solutions d'une belle couleur rouge avec l'eau et l'alcool.

L'analyse conduit à la formule :

$$C^{11}H^{12}O^{7}.$$

Le sel de potasse, $C^{11}H^{10}K^{2}O^{7}$ est un précipité violet, amorphe, floconneux : les sels de baryte, $C^{11}H^{10}BaO^{7}$, et de chaux, $C^{11}H^{10}CaO^{7}$ (1), sont l'un et l'autre des précipités d'un violet foncé.

Le sel acide de zinc, $C^{11}H^{11}ZnO^{7}$, se forme lorsqu'on fait agir le zinc et l'acide sulfurique; le sel neutre $C^{11}H^{10}ZnO^{7}$ (2) se produit par la décomposition du sel de potassium par le sulfate de zinc.

Les résultats obtenus par MM. Schaller, de la Rue et Schützenberger sont interprétés par les auteurs de la manière suivante :

M. Schützenberger aurait analysé de l'acide carminique qui, en s'assimilant deux molécules d'eau, se transforme en rouge de carmin et en sucre :

$$\underset{\text{Acide carminique.}}{C^{17}H^{18}O^{10}} + 2H^{2}O = \underset{\text{Rouge de carmin.}}{C^{11}H^{12}O^{7}} + \underset{\text{Sucre.}}{C^{6}H^{10}O^{5}}.$$

La formule de M. Schaller ne diffère de celle de M. Schützenberger qu'en ce qu'elle renferme une molécule d'eau en plus. Celle de M. de la Rue, $C^{28}H^{34}O^{19}$, s'expliquerait en admettant des rapports variables entre le sucre et le rouge de carmin. On aurait dans ce cas :

$$\underset{\text{Acide carminique.}}{C^{28}H^{34}O^{19}} + 3H^{2}O = \underset{\text{Rouge de carmin.}}{C^{11}H^{12}O^{7}} + \underset{\text{Sucre.}}{2C^{6}H^{10}O^{5}}.$$

Les auteurs ont obtenu avec l'acide carminique un sel de potasse et un sel de baryte; le premier a pour composition :

$$C^{17}H^{16}K^{2}O^{10} + 1/2H^{2}O,$$

et le second :

$$C^{17}H^{16}BaO^{10}.$$

Lorsqu'on traite l'acide carminique par la potasse caustique à chaud, il se forme des acides oxalique et succinique qui proviennent sans

(1) $Ba = 135$; $Ca = 40$.

(2) $Zn = 32,5$; $Zn = 65$.

doute de la présence du sucre; on constate de plus la présence de l'acide acétique, ou d'un de ses homologues voisins, enfin celle d'une substance que les auteurs nomment *coccinine* et dont la formule n'a pu encore être fixée; elle est peut-être :

$$C^{14}H^{12}O^{5}.$$

L'alcool aqueux bouillant abandonne la coccinine sous forme de cristaux appartenant au système rhombique; ce sont des feuilles jaunes brillantes, qui, prises en masse, ont un reflet verdâtre; vues au miscroscope, elles sont d'un jaune paille et transparentes, et polarisent la lumière. La coccinine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, soluble aussi dans l'éther; elle est très-soluble dans les alcalis dilués en fournissant un liquide jaune, qui à l'air passe au vert, plus tard au violet et enfin au rouge pourpre. En solution alcaline, la coccinine constitue l'une des matières les plus oxydables à l'air.

Lorsqu'on la dissout dans de l'eau renfermant un peu d'ammoniaque et qu'on agite au contact de l'air, le liquide passe au violet.

Dissoute dans l'alcool aqueux, elle colore en rouge le perchlorure de fer. L'acide sulfurique concentré dissout la coccinine à froid en fournissant un liquide jaune qui, lorsqu'on le chauffe, passe au bleu d'indigo; une oxydation a lieu et celle-ci est même déterminée à froid par l'addition d'un peu de peroxyde de manganèse.

Une solution alcoolique de coccinine traitée par l'amalgame de sodium, passe au vert et il se sépare des flocons; à l'air, la liqueur passe au bleu d'indigo et il se dépose une matière amorphe bleu foncé.

La coccinine absorbe le gaz ammoniac, et il se produit un corps dont la composition semble être :

$$C^{14}H^{12}O^{5} + NH^{3}$$ (1).

Présence des acides gras volatils dans la bile, par **M. DOGIEL** (2).

L'auteur a constaté dans la bile de bœuf la présence des acides acétique et propionique; il a fait l'analyse de leurs sels de baryte;

(1) Il se pourrait que la coccinine fût le même corps dont M. Schaller (*loc. cit.*) a observé la production dans la préparation de l'acide carminique et dont il parle en ces termes : « L'acide carminique, dissous dans l'alcool absolu, laisse déposer des cristanx sous forme de végétation mamelonnée, qui, examinés au microscope, se présentaient imprégnés d'une substance organique jaune, transparente, sous forme de tablettes hexagonales. Les cristaux jaunes sont insolubles dans l'eau froide, ce qui permet de les séparer de l'acide carminique. Je n'ai pu les analyser, faute de matière suffisante, et à cause de leur instabilité; ils noircissaient à l'air très-rapidement. »

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 298 (1867), n° 13.

ceux-ci ont été obtenus en même temps que le cholate de baryte, en traitant la bile par de l'eau de baryte. On explique la présence des acides gras volatils dans le gros intestin et dans les excréments, par la fermentation du sucre; l'auteur pense que ces acides proviennent, en partie au moins, de la bile. Il a recherché à quel état ces acides se trouvent dans la bile et il a constaté qu'ils y existent en partie à l'état de glycérides : triacétine et tripropionine.

Sur les acides gras chlorés, par M. W. SCHLEBUSCH (1).

L'acide acétique en contact avec l'acide hypochloreux, même pendant longtemps, ne fournit que peu d'acide chloré.

Acide valérique monochloré $C^5H^9ClO^2$ (2). Pour préparer cet acide on mélange molécules égales de valérate de sodium et d'acide hypochloreux en solution aqueuse préparé d'après les indications de M. Carius; on met à l'abri de la lumière et de la chaleur. La réaction s'établit en vertu de l'équation suivante :

$$C^5H^{10}O^2 + ClHO = C^5H^9ClO^2 + H^2O.$$

On ne saurait enlever l'excès d'acide valérique par la distillation, car l'acide valérique chloré se décomposerait; mais l'auteur pense qu'après avoir transformé le mélange d'acides en éthers, on les séparerait facilement. Il s'est attaché à l'étude des dérivés de l'acide valérique chloré sans chercher à obtenir ce dernier à l'état de pureté.

Valérolactates. L'acide valérolactique a déjà été décrit par MM. J. Clark et R. Fittig (3). On ajoute au mélange des deux acides un peu d'eau et un excès de baryte caustique; on fait bouillir pendant plusieurs heures au bain-marie, on ajoute de l'eau et on précipite la baryte par l'acide sulfurique. La liqueur filtrée est évaporée pour chasser les acides chlorhydrique et valérique; il reste un sirop coloré en brun par des produits de décomposition; on le filtre sur du charbon animal.

Le *valérolactate de baryum* $C^5H^7BaO^3$ constitue une masse amorphe jaune clair, soluble dans l'eau. Au moyen de ce sel et des sulfates on prépare le sel de zinc et de cuivre. Le premier se présente sous forme de feuilles quadrangulaires microscopiques irrégulières.

Valérolactate de cuivre $2C^5H^9CuO^3 + H^2O$. Ce sel constitue des lames vertes quadrangulaires microscopiques solubles dans l'eau.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 322. [Nouv. sér., t. LXV.] Mars 1867.

(2) $C = 12$; $Cl = 35,5$; $O = 16$; $H = 1$.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 335 (1866).

Valérolactate d'argent $C^5H^9AgO^6$. On fait digérer à une douce chaleur pendant quelque temps de l'oxyde d'argent récemment précipité avec l'acide valérolactique. Ce sel est altéré par la lumière. Il est peu soluble dans l'eau froide et se présente sous forme de cristaux indistincts microscopiques.

Butalanine $C^5H^{11}O^2Az$. Lorsqu'on fait agir le gaz ammoniac sur l'acide chlorovalérique brut dissous dans l'alcool absolu, il se forme de la butalanine qui est identique avec l'acide amidovalérique de MM. Clarke et Fittig (1).

L'acide hypochloreux agit aussi sur le palmitate de sodium. Il se forme de l'acide palmitique dichloré, ainsi que le fait voir l'équation suivante :

$$C^{16}H^{32}O^2 + 2ClHO = C^{16}H^{30}Cl^2O^2 + 2H^2O.$$

Ce fait, rapproché de l'action de l'acide hypochloreux sur les acides acétique et valérique, indiquerait que, dans la série homologue des acides gras, la facilité de substitution augmente avec la quantité d'hydrogène et de carbone renfermés dans les acides.

On peut modifier la préparation de l'acide valérique chloré de la manière suivante : de l'hypochlorite de sodium, obtenu par l'action d'un courant de chlore sur le carbonate de sodium, forme, en contact avec le valérate de sodium, au bout de quelques semaines, de l'acide valérique monochloré.

Recherches sur le glycogène, par **M. BIZIO** (2).

L'auteur continue ses recherches sur la matière amylacée qu'il a découverte dans les animaux invertébrés. Il a soumis le glycogène à l'analyse. Cette matière, desséchée à la température de 100° ou à la température ordinaire dans le vide sec, donne des nombres qui conduisent à la formule :

$$\text{C}^6H^{10}\text{O}^5.$$

Il a desséché aussi le glycogène dans l'air à la température ordinaire sur le chlorure de calcium, et il a obtenu des nombres correspondant à la formule :

$$\text{C}^{12}H^{22}\text{O}^{11}.$$

Une molécule d'eau restait donc unie au groupe $\text{C}^{12}H^{20}\text{O}^{10}$, formule double de celle qui est admise pour le glycogène desséché à 100°.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 253 (1867).
(2) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 175 (1867).

Le composé que fournit l'action du glycogène sur l'acétate tribasique de plomb a pour formule :

$$C^{12}H^{18}Pb^{11}O^{10}.$$

Sur les monamines dérivées des aldéhydes,
par M. Hugo SCHIFF (1).

L'aldéhyde ordinaire, exposée pendant six mois à l'action d'une solution d'ammoniaque dans l'alcool absolu, donne un liquide brunâtre. Ce liquide donne, à la distillation, de l'ammoniaque et une base qui a pour formule :

$$C^6H^9Az \ (2).$$

Le résidu est une résine; celle-ci, après purification, se présente sous forme d'une poudre jaune qui se combine aux acides. Sa formule est :

$$Az^2(C^2H^4)^3.$$

L'eau et les acides la décomposent d'après l'équation :

$$C^6H^{12}Az^2{,}2HCl + H^2O = AzH^4Cl + C^6H^{11}AzO{,}HCl.$$

La base nouvelle, $C^6H^{11}AzO$, est amorphe, jaune, soluble dans l'eau. C'est une monamine tertiaire

$$Az\left\{\begin{matrix} C^2H^4OH \\ H \\ H \end{matrix}\right. + 2C^2H^4O = 2H^2O + \underset{\text{Nouvelle base.}}{Az\left\{\begin{matrix} C^2H^4OH \\ C^2H^3 \\ C^2H^3. \end{matrix}\right.}$$

Elle se forme, en effet, lorsqu'on expose une solution alcolique d'aldéhyde-ammoniaque, étendue d'aldéhyde, à une température de 50 à 60°. Si l'on décompose l'aldéhyde par l'ammoniaque alcoolique à 100°, il se forme deux autres bases,

$$C^{10}H^{15}AzO \quad \text{et} \quad C^8H^{13}AzO,$$

qui ont sans doute une constitution analogue à la base $C^6H^{11}AzO$.

La réaction est un peu différente pour l'acroléine. Une molécule d'ammoniaque s'y combine directement, et la combinaison produite se décompose en même temps avec une autre quantité d'acroléine

$$2\,Az\left\{\begin{matrix} C^3H^4OH \\ H \\ H \end{matrix}\right. + 2C^3H^4O = 2H^2O + Az^2\left\{\begin{matrix} 2(C^3H^4OH)' \\ 2(C^3H^4)''. \end{matrix}\right.$$

Cette base ressemble à celles qui sont dérivées de l'aldéhyde acétique.

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 320 (1867).

(2) $C = 12$; $Az = 14$; $O = 16$; $H = 1$.

On sait que l'aldéhyde, traitée par l'hydrogène sulfuré, fournit la thialdine. Les aldéhydes acrylique et œnanthique donnent avec le sulfhydrate d'ammoniaque les bases correspondantes :

	l'acrothialdine	$C^9H^{13}AzS^2$
et	l'œnanthothialdine	$C^{21}H^{43}AzS^2$.

Cette dernière est un liquide qui se décompose à la distillation, mais qui donne un sulfate et un chlorhydrate bien cristallisés.

L'étude de ces corps montre que ce sont des monamines tertiaires dans lesquelles les trois atomes d'hydrogène typique sont remplacés par trois radicaux qui contiennent le soufre sous forme de SH. La thialdine œnanthique a pour formule :

$$Az\left\{\begin{array}{l}C^7H^{14}SH\\C^7H^{14}SH\\C^7H^{13}.\end{array}\right.$$

Ce sont des bases aldéhydiques sulfurées. La carbothialdine et la carbothiacétonine sont probablement des corps analogues.

Les thialdines et les bases oxygénées, distillées avec de la chaux potassée, donnent des bases liquides, volatiles, solubles dans l'eau, qui paraissent se rapprocher de celles que M. Anderson a extraites de l'huile animale fournie par la distillation sèche des os.

Nouveaux faits relatifs à la cantharidine, par MM. MASING et DRAGENDORFF (1).

La cantharidine peut être envisagée comme un anhydride analogue au lactide; en fixant de l'eau, elle donne l'acide cantharidique; mais cet acide ne peut pas être séparé de ses sels par l'action d'un acide plus énergique, parce qu'il se dédouble très-vite en eau et en cantharidine, et celle-ci, ainsi séparée, présente tous les caractères de la cantharidine obtenue directement; elle se dissout pourtant plus facilement dans les alcalis et se sublime déjà à 130° : ce qui tient sans doute à un plus grand état de division.

Cantharidate de potassium, $\text{G}^5H^7K\text{O}^3 + \frac{1}{2}H^2\text{O}$. — On l'obtient en chauffant au bain-marie 1 gr. de cantharidine avec 0gr.,5735 d'hydrate de potassium et 80c.c. d'eau; il se sépare, après concentration, en cristaux nacrés groupés en étoiles. 100 gr. d'eau en dissolvent 4,13 parties à 15° et 8,87 à 100°. L'alcool bouillant n'en dissout que 0,92 p. $^0/_0$ et l'alcool froid seulement 0,03 pour cent; l'éther et le chloro-

(1) *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.* Mars 1867. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 464.

forme ne le dissolvent presque pas. Ce sel a une réaction alcaline et une action vésicante très-prononcée.

Sel de sodium, $C^5H^7NaO^3, {}^1/_2H^2O$. — S'obtient comme le précédent; il cristallise moins bien. Ses caractères de solubilité et sa réaction sont les mêmes.

Sel de lithium, $C^5H^7LiO^3$. — Ressemble au sel de potassium; il est moins soluble dans l'eau.

Sel d'ammonium, $C^5H^7(AzH^4)O^3$. — Il s'obtient par double décomposition avec le sulfate d'ammonium et le cantharidate de baryum, ou bien en dissolvant à 40 ou 50° la cantharidine dans un excès d'ammoniaque. Il est très-instable et perd toute son ammoniaque à 100°; évaporée à sec, à la température ordinaire, sa solution laisse une masse cristalline blanche peu soluble dans l'eau. La solution aqueuse bouillante l'abandonne par le refroidissement en longues aiguilles soyeuses. Sa réaction est acide; il exerce sur la peau une action très-vésicante.

Sel de baryum $(C^5H^7O^3)^2Ba + {}^1/_2H^2O$. — S'obtient par double décomposition; à peu près insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il en est de même des sels de strontium et de calcium qui ont pour formules :

$$(C^5H^7O^3)^2Sr + {}^1/_2H^2O \text{ et } (C^5H^7O^3)^2Ca + H^2O.$$

Sel de magnésium $(C^5H^7O^3)^2Mg + 2H^2O$. — On l'obtient en chauffant pendant plusieurs heures 1 gr. de cantharidine avec 0gr.,25 de magnésie calcinée et 30c.c. d'eau. Cette solution abandonne, par l'évaporation, le sel de magnésium en longues aiguilles incolores plus solubles à froid qu'à chaud dans l'eau et dans l'alcool.

Sel de zinc $(C^5H^7O^3)^2Zn + 2H^2O$. — Ressemble au précédent et s'obtient de même.

Sel de cadmium $(C^5H^6CdO^3) + 4H^2O$. — Très-peu soluble; il s'obtient facilement par double décomposition. Ce sel est intéressant, parce que le cadmium y remplace 2 atomes d'hydrogène dans une seule molécule d'acide.

Les sels de glucinium et d'aluminium s'obtiennent par double décomposition; ceux de *chrome* et de *fer* n'ont pas été obtenus.

Sel de cobalt $(C^5H^7O^3)^2Co + H^2O$. — Précipité rose pâle, très-peu soluble dans l'eau.

Sel de nickel $(C^5H^7O^3)^2Ni + H^2O$. — Précipité cristallin vert pâle, très-peu soluble.

Sel de cuivre $(C^5H^7O^3)^2Cu + {}^3/_2H^2O$. — Précipité grenu et cris-

tallin se présentant sous le microscope en lamelles ou en prismes rhomboïdaux bien formés.

Sel de plomb $(C^5H^7O^3)^2Pb + 3H^2O$. — Précipité incolore et cristallin formé de tables hexagonales.

Sels de mercure. — S'obtiennent également par double décomposition. Le sel mercureux est peu stable ; d'abord blanc, il devient rapidement gris.

Le sel d'argent forme un précipité floconneux qui devient peu à peu confusément cristallin.

Cantharidate de palladium $(C^5H^7O^3)^2Pd + 6H^2O$. — Lorsqu'on ajoute à la solution du sel de potassium une solution aussi neutre que possible de chlorure de palladium, il se forme d'abord un trouble et, après 24 heures, il se sépare des aiguilles enchevêtrées d'un jaune clair.

Cantharidate d'étain $(C^5H^7O^3)^2Sn + {}^5/_2H^2O$. — Précipité floconneux se transformant peu à peu en lamelles nacrées.

La combinaison bismuthique ne s'obtient que difficilement lorsqu'on chauffe pendant plusieurs jours à 100°, dans des tubes scellés, de la cantharidine avec de l'hydrate de bismuth et de l'eau. Traitée par le chloroforme, cette combinaison lui cède de la cantharidine.

Sur la physostigmine, par M. O. HESSE (1).

Le meilleur procédé de préparation de la physostigmine est le suivant : on ajoute un excès de bicarbonate de soude à l'extrait alcoolique récemment préparé de fève de Calabar et on agite avec de l'éther; on ajoute de l'acide sulfurique très-dilué; on obtient ainsi une solution acide de physostigmine à peine colorée; l'éther retient des matières oléagineuses et le principe odorant. On sépare complétement l'éther et on fait passer à travers un filtre humide. La solution limpide est de nouveau mêlée avec un excès de bicarbonate de soude et traitée avec de l'éther. La solution éthérée abandonne par l'évaporation, à l'état de pureté, l'alcaloïde, qui se présente sous la forme d'un vernis incolore. Une faible élévation de température suffit pour le ramollir. A 40° centigr. environ, il est sirupeux et se laisse tirer en fils qui, par le refroidissement, se rompent facilement; à 45° centigr. il est parfaitement liquide. Chauffée à 100°, la physostigmine ne s'altère pas d'abord; plus tard il s'y développe des raies rougeâtres; ainsi modifiée, elle fournit des solutions rouges avec les acides. A l'état humide, ce

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 82. [Nouv. sér., t. LXV.] Janvier 1867. — Voir *Bullet. de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. I, p. 387 (1864)

changement se déclare plus vite encore. A une température plus élevée, il y a inflammation et combustion sans résidu. La physostigmine se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, moins facilement dans l'eau. Sa réaction est alcaline et elle neutralise complétement les acides. Mise en suspension dans l'eau et soumise à l'action d'un courant d'acide carbonique, elle se dissout et fournit un liquide alcalin sans saveur. Cette solution, légèrement chauffée, se trouble, et l'acaloïde se sépare en gouttes huileuses incolores; mais, si l'on chauffe davantage, la dissolution se colore en rouge, et, après l'évaporation, il reste une masse amorphe d'un rouge cerise renfermant encore des parties de physostigmine non décomposée. Même à la température ordinaire cette altération s'accomplit.

Les sels de cet alcaloïde sont sans saveur. Les acides sulfurique, chlorhydrique et acétique faibles dissolvent la physostigmine; il se produit des liquides incolores, mais qui rougissent après peu de temps; aussi est-ce pour ce motif que l'auteur n'a pas fait une étude particulière des sels. L'hydrogène sulfuré décolore les sels; après le départ de l'excès de gaz, la couleur rouge reparaît. L'hyposulfite de soude et l'acide sulfureux, ainsi que le charbon animal, décolorent également.

La solution acétique concentrée et incolore devient opaline par l'addition du bicarbonate de soude ou de potasse; l'alcaloïde se sépare sous la forme de petites gouttes huileuses incolores.

L'ammoniaque et le carbonate de soude agissent de la même manière, mais en déterminant rapidement une altération. Lorsqu'on fait usage de bicarbonate, la coloration rouge n'apparaît qu'au bout de quelques heures; avec la solution de carbonate de soude, après quelques minutes; avec l'ammoniaque enfin, après quelques instants. La solution additionnée de carbonate de soude se colore immédiatement en rouge orangé, lorsqu'on la porte à l'ébullition au contact de l'air. Dans tous ces cas, il y a une oxydation qui s'étend peu à peu à toute la masse de l'alcaloïde. Lorsqu'on agite une solution ainsi altérée avec de l'éther, celui-ci fournit un liquide qui, avec l'acide sulfurique dilué, se colore en bleu; si l'oxydation est plus avancée, l'éther se colore en jaune brunâtre et l'acide sulfurique donne une coloration rouge.

Le chlorure de chaux colore d'abord en rouge intense; un excès décolore entièrement.

Les acides azotique et sulfurique concentrés dissolvent l'alcaloïde

avec une coloration jaune. La solution obtenue avec le dernier de ces acides passe au vert olive.

La composition de la physostigmine est :

$$C^{30}H^{21}Az^{3}O^{4}.$$

La physostigmine détermine un précipité de peroxyde de fer dans le perchlorure neutre; elle donne un précipité brun avec l'iodure de potassium ioduré. Les solutions de ses sels donnent des précipités avec HgCl et $AuCl^3$. Avec le perchlorure de platine il n'y a point de précipité, mais décomposition.

L'iodure de potassium et de mercure précipite en blanc la physostigmine. Le précipité, insoluble dans l'eau, jaunit, est peu soluble dans l'acide chlorhydrique faible, soluble dans l'éther et dans l'alcool. Ce dernier dissolvant abandonne de petits cristaux prismatiques incolores groupés concentriquement. Vers 70°, ce composé fond en une huile jaune pâle qui se prend en une masse amorphe pendant le refroidissement. Sa composition répond à la formule :

$$C^{30}H^{21}Az^{3}O^{4},HI + 2HgI.$$

M. Vée (1) a obtenu le même alcaloïde sous forme de cristaux; il l'appelle *ésérine*.

Sur quelques dérivés de la nicotine, par M. C. HUBER (2).

Lorsqu'on fait agir le bichromate de potassium et l'acide sulfurique sur la nicotine, il se produit un acide amidé dont la formule est $C^6H^5AzO^2$; cet acide fournit des sels bien cristallisés et des dérivés azotés avec l'acide azoteux. L'acide amidé, distillé avec de la chaux, fournit une base huileuse, soluble dans l'eau, et qui a pour composition C^5H^5Az.

Indépendamment de cet acide, il se forme encore une petite quantité d'un autre acide plus riche en carbone et pour le moins une base.

Action de l'acide borique sur les matières albuminoïdes, par M. BRUCKE (3).

L'action de l'acide borique sur les matières albuminoïdes ne peut être comparée qu'à celle d'un seul acide, l'acide carbonique; mais avec ce dernier, l'analogie est complète, ils agissent l'un et l'autre de

(1) *Recherches chimiques et physiolog. sur la fève de Calabar*. Paris, 1865.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 271. [Nouv. sér., t. LXV.] Février 1867.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 539.

la même manière. Ainsi de l'eau tenant en dissolution 2 grammes d'acide borique n'empêche pas la coagulation du sang et ne coagule pas le lait On ne peut pas obtenir de syntonine en traitant l'albumine par l'acide borique. D'un autre côté, le borax agit sur l'albumine absolument comme le carbonate de soude.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Fabrication du chlore, par M. WELDON (1).

Nous avons publié dans ce volume, p. 137, août 1867, le procédé de revivification du peroxyde de manganèse dû à MM. Esquirou et Gonin, et qui consiste à traiter par du chlorure de chaux le chlorure de manganèse préalablement saturé.

L'auteur propose de traiter les résidus de la fabrication du chlorure par un lait de chaux, de manière à saturer tout l'acide et à précipiter le manganèse; on obtient ainsi une solution de chlorure de calcium et un précipité d'hydrate de protoxyde de manganèse. On laisse déposer, puis on décante et on soumet cet oxyde délayé dans l'eau à l'action d'un courant d'air qu'on fait barboter dans le mélange. L'oxygène de l'air, se portant sur l'oxyde de manganèse, le transforme en sesquioxyde qu'on recueille et qui peut de nouveau servir à la fabrication du chlore.

Utilisation de l'acide carbonique produit dans la fermentation, par M. NOËL (2).

L'auteur a cherché à utiliser les énormes quantités d'acide carbonique produites dans la fermentation; il propose de les appliquer à la fabrication du bicarbonate de sodium, en procédant comme il suit :

Les cuves à fermentation sont hermétiquement closes, sauf un regard qui permet de surveiller l'opération, et une ouverture destinée à l'écoulement de l'acide carbonique; une pompe aspirante et foulante, mise en communication avec cette ouverture, puise le gaz dans les cuves et le dirige dans un gazomètre d'où il est extrait au fur et à mesure des besoins de la fabrication.

(1) *Annales du génie civil*, août 1867, p. 539.
(2) *Annales du génie civil*, août 1867, p. 535.

La transformation du carbonate est effectuée dans les tonneaux mêmes qui servent à l'expédition ; une ouverture ménagée à la partie inférieure de ces tonneaux est destinée à l'introduction de l'acide carbonique ; une autre ouverture, à la partie supérieure, permet l'écoulement de l'air ; la transformation du carbonate en bicarbonate est complète lorsque l'acide carbonique se dégage à cet orifice supérieur ; on arrête alors l'opération et on bouche le tonneau, qui est prêt pour l'expédition. Comme le bicarbonate de sodium renferme moins d'eau de cristallisation que le carbonate neutre, il se produit une forte quantité de liquide, qu'il est indispensable de faire écouler, au moyen d'un robinet établi à côté du tube d'arrivée de l'acide carbonique : ces eaux sont recueillies et traitées à part pour la préparation du bicarbonate.

Production économique de l'hydrogène pur,
par M. GIFFARD (1).

L'auteur utilise, pour la fabrication de l'hydrogène, la propriété que possède le charbon, porté au rouge, de décomposer la vapeur d'eau. L'appareil dont il se sert se compose d'un foyer, d'un réfrigérant et d'un épurateur.

Le foyer est muni d'une grille destinée à recevoir une forte charge de coke, et au-dessous de laquelle est disposé un tuyau de vapeur ; au-dessus de la couche de coke se trouve un autre tuyau de vapeur ; enfin, dans la cheminée par où s'écoulent les gaz de la combustion, se trouve un troisième tuyau de vapeur.

Le réfrigérant est une caisse en tôle pleine d'eau froide et dans laquelle se trouvent un grand nombre de tubes destinés à multiplier la surface de refroidissement.

Enfin l'épurateur est une caisse remplie de chaux vive qui fixe l'acide carbonique.

L'opération est conduite de la façon suivante : lorsque le coke est allumé, on ferme la cheminée et l'on amène la vapeur au-dessus et au-dessous du foyer ; les gaz qui se dégagent sont dirigés vers l'épurateur en traversant le réfrigérant. Lorsqu'au bout d'un certain temps, le coke est sur le point de s'éteindre, on ouvre le registre de la cheminée, et l'on détermine un tirage en sens inverse en amenant la vapeur au-dessous de la grille : comme ce sont les parties les plus rapprochées de la grille qui sont les plus refroidies, l'allumage est ainsi

(1) *Annales du génie civil*, août 1867, p. 537.

facilité. Lorsque la grille est rouge, on renverse le tirage en supprimant le jet de vapeur inférieur et en donnant accès à celui qui se trouve dans la cheminée : puis, lorsque tout le coke est bien rouge, on recommence la décomposition comme il a été dit ci-dessus.

La séparation des deux gaz produits dans cette réaction peut, d'après M. Giffard, être effectuée au moyen de la force centrifuge, l'acide carbonique et l'hydrogène ayant une densité extrêmement différente (1).

Production industrielle de l'oxygène et de l'azote extraits de l'air, par M. GONDOLO (2).

Le procédé de M. Gondolo n'est autre que celui de M. Boussingault, modifié; il consiste à chauffer la baryte de façon à la transformer en bioxyde de baryum, et à décomposer ce bioxyde à une température plus élevée; seulement l'auteur mélange la baryte d'oxyde de manganèse, de potasse, de soude, ou d'une autre base, ces substances étant employées ensemble ou séparément; elles ont pour but, dit-il, d'empêcher la baryte de se fritter, et la rendent capable de servir indéfiniment.

Note sur la préparation industrielle de l'oxygène par le procédé de MM. Tessié du Motay et Maréchal, par M. BOTHE.

(Extrait d'une communication particulière.)

Nous rappelons, en deux mots, le procédé dont il est question : Le peroxyde de manganèse, mélangé de soude, soumis à une température élevée au contact de l'air, se transforme en manganate :

$$MnO^2 + Na^2O + O = MnNa^2O^4.$$

Ce manganate abandonne une partie de son oxygène à 450°, sous l'influence de la vapeur d'eau

$$MnNa^2O^4 + H^2O = MnO^2 + Na^2O + H^2O + O.$$

M. Bothe, après avoir réalisé cette préparation sur une assez grande échelle, s'est assuré qu'elle est entièrement conforme aux réactions indiquées ci-dessus ; l'oxydation du mélange, puis sa réduction, se succèdent avec régularité, de telle sorte que l'on peut, à volonté, emprunter à l'air l'oxygène qu'il renferme et le mettre en liberté, sans qu'on ait pour cela besoin d'autres agents que de la vapeur d'eau sèche,

(1) L'auteur paraît faire abstraction de l'oxyde de carbone produit.

(2) Brevet n° 77056.

de l'air et de la chaleur; ce procédé est certainement bien plus avantageux que le procédé de M. Boussingault fondé, comme on sait, sur l'emploi du bioxyde de baryum.

L'appareil employé par M. Bothe pour les essais auxquels il s'est livré, consiste en une cornue en fonte d'un mètre de long sur $0^{m},3$ de diamètre; cette cornue est divisée en deux parties au moyen d'une plaque de fer percée d'un grand nombre de trous. Dans la partie antérieure de la cornue est disposé en spirale un tuyau en fer destiné à surchauffer de la vapeur; celle-ci, après avoir traversé ce tuyau, se rend au travers des ouvertures du diaphragme dans la partie moyenne de la cornue, vient réagir sur le manganate, puis, mélangée d'oxygène, arrive dans un serpentin où elle se condense; l'eau de condensation s'écoule dans un récipient disposé à cet effet, tandis que l'oxygène est dirigé dans un gazomètre où il est puisé pour les besoins de l'usine.

Lorsque la réduction est opérée, on dirige un courant d'air sur le mélange de peroxyde de manganèse et de soude (ce mélange étant au rouge sombre), et on le transforme ainsi en manganate qui est de nouveau apte à fournir de l'oxygène.

Cet appareil reçoit une charge d'environ 40 kilogrammes d'un mélange préparé au moyen de 4 parties de peroxyde de manganèse à 95 p. $^0/_0$ et de 6 parties de sel de soude à 92 p. $^0/_0$, et qui, après sa transformation en manganate, s'est trouvé renfermer 74,62 p. $^0/_0$ de manganate réel.

Théoriquement, chaque kilogramme d'un pareil manganate doit fournir $0^{kil},072$ d'oxygène; une molécule de manganate (165) pouvant produire une molécule d'oxygène (16).

On a, en effet :

$$\frac{16 \times 746,2}{165} = 72 :$$

la charge entière de 40 kilog. devra donc produire $72 \times 40 = 2880$ grammes d'oxygène; un litre d'oxygène pesant $1^{gr},437$, il s'ensuit que $2^{kil},880$ d'oxygène correspondent à 2004 litres; chaque opération devrait donc fournir théoriquement 2004 litres d'oxygène. En réalité, on obtient de 17 à 1800 litres (mesurés à la température de 8 à 10°, et sous la pression de 760 à 761^{mm}), ce qui correspond à 0° et sous la pression normale à une moyenne de 1672 litres. On obtient donc les 83,4 centièmes de la quantité théorique, et encore M. Bothe a-t-il négligé les premières portions de gaz qui sont mélangées d'air.

On voit donc que le procédé de MM. Tessié du Motay et Maréchal

donne des résultats du plus haut intérêt, et il nous paraît hors de doute qu'il rendra les plus grands services à l'industrie.

Fabrication des charbons poreux et absorbants (1).

Cette industrie nouvelle a pour but de fabriquer des charbons poreux, moulés suivant les besoins du consommateur. Les propriétés absorbantes du charbon sont connues depuis longtemps, mais on n'a pas encore su en tirer tout le parti possible. Actuellement on pourra facilement se procurer ces charbons et les utiliser soit comme filtres pour purifier les eaux, soit comme absorbants dans diverses industries, soit même pour purifier l'air des appartements. Des plaques de ce charbon, humectées d'un acide et accrochées au mur des chambres des malades, absorbent rapidement les miasmes et les odeurs qui les rendent si malsaines.

Ces charbons absorbants sont préparés de la manière suivante : on fait un mélange de charbon de bois et de charbon d'os; on le réduit en poudre grossière, puis on y ajoute de la sciure de bois et on sèche le tout au bain-marie; quand la masse est bien desséchée, on y incorpore à chaud 20 p. $^0/_0$ de goudron de houille; on obtient ainsi un mélange encore assez pulvérulent et qui ne doit prendre de cohésion que sous une forte compression. Lorsqu' il est refroidi, on l'additionne d'une certaine quantité d'asphalte, on le tamise et on le moule; les moules, de forme variable suivant les industries auxquelles doit être appliqué le charbon, sont en acier poli ou en laiton; lorsqu'ils sont remplis, on les soumet à une pression plus ou moins grande, suivant la nature, la grandeur et le degré de porosité du bloc que l'on veut obtenir; les proportions des diverses substances entrant dans cette fabrication varient également en raison du but que l'on se propose d'atteindre.

Les objets moulés sont déposés dans des caisses en tôle, et recouverts d'un mélange de sable et de poussier de charbon; puis on les soumet à l'action d'une température élevée, en portant ces caisses sur la sole d'un four chauffé au coke ou au charbon de terre. Les gaz qui se dégagent pendant cette opération sont dirigés dans le foyer et peuvent ainsi être utilisés. L'opération entière, y compris le refroidissement, dure environ 24 heures.

La calcination doit être surveillée avec soin; c'est d'elle, en grande partie, que dépendent les propriétés des charbons; si elle est effectuée

(1) *Hamburger Gewerbeblatt*, et Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXV, p. 23

à une température très-élevée, on ne produit qu'une sorte de coke peu absorbant et se rapprochant plutôt du graphite ; plus, au contraire, la température sera basse, tout en étant suffisante pour déterminer la destruction de la sciure de bois, du goudron, etc., plus le charbon sera poreux et absorbant.

Fabrication industrielle du sulfite d'aluminium, par M. JACQUEMART (1).

Le sulfite d'aluminium trouverait un débouché important dans diverses industries, telles que la fabrication du sucre, du papier, l'impression des tissus, et enfin on pourrait l'utiliser comme source d'acide sulfureux ; mais jusqu'ici on n'a pu le préparer industriellement, d'une façon avantageuse. M. Jacquemart propose, au lieu de traiter l'aluminium par l'acide sulfureux, de faire réagir cet acide sur des sous-sels d'aluminium, et en particulier sur les sous-sulfites et les sous-sulfates. Ces sels se dissolvent facilement dans l'acide sulfureux et produisent des dissolutions concentrées de sulfite d'aluminium remplissant toutes les conditions requises pour ses divers emplois.

Le sous-sulfite d'aluminium se prépare en faisant passer dans une dissolution bouillante d'aluminate de sodium un courant d'acide sulfureux jusqu'à ce que la liqueur perde son alcalinité : on obtient ainsi un précipité de sous-sulfite d'aluminium et une dissolution de sulfite de sodium, qui peut être amenée à cristallisation et utilisée à cet état, ou décomposée par la chaux, de manière à obtenir du sulfite de calcium peu soluble, et des liqueurs caustiques. On peut aussi préparer le sous-sulfite d'aluminium en décomposant l'aluminate de sodium par l'acide carbonique, et traiter au bouillon, par l'acide sulfureux, l'alumine sodée qui se produit ainsi; on n'obtient, de cette façon, qu'une quantité bien moindre de sulfite de sodium.

Le sous-sulfate d'alumine est préparé en saturant, l'une par l'autre, deux solutions bouillantes d'alun et d'aluminate. Lorsqu'on se sert de sous-sulfate, on a naturellement à côté du sulfite d'aluminium une certaine quantité de sulfate : on peut s'en débarrasser au moyen du sulfite acide de baryum.

Préparation de la baryte, par M. TESSIÉ DU MOTAY (2).

Pour préparer industriellement la baryte anhydre, M. Tessié du Motay calcine, dans un four à réverbère, un mélange de carbonate de

(1) Brevet n° 77435.

(2) *Bullet. de la Soc. d'encourag.* Juillet 1857, p. 473.

baryum, de brai gras et de charbon de bois; il se produit ainsi de la baryte qui reste mélangée à l'excès de charbon. Pour isoler cette baryte, l'auteur dirige sur la sole du four un courant d'oxygène qui brûle le charbon en produisant une température telle que l'acide carbonique développé dans la réaction ne se combine pas à la baryte; on ne pourrait remplacer l'oxygène par l'air atmosphérique, parce que la température produite ne serait pas assez élevée et que, par conséquent, l'acide carbonique transformerait la baryte en carbonate.

La baryte ainsi préparée ne renferme que quelques centièmes de cendres alcalines; elle peut, à cet état, servir à la préparation du bioxyde de baryum et devenir ainsi une source d'eau oxygénée et d'ozone à bon marché.

Préparation économique des permanganates alcalins, par M. TESSIÉ DU MOTAY (1).

L'auteur précipite, au moyen d'un lait de chaux, le chlorure de manganèse provenant de la fabrication du chlore; l'oxyde de manganèse ainsi obtenu est mélangé à de la soude caustique et chauffé, en présence de l'air, à la température d'environ 400° (rouge naissant). Il se produit ainsi du manganate de sodium. Pour transformer ce sel en permanganate, l'auteur fait une solution concentrée de ce manganate et y ajoute du sulfate de magnésium; il se forme de la magnésie, du sulfate de sodium, du peroxyde de manganèse et du permanganate de sodium, d'après l'équation suivante :

$$3MnNaO^4 + 2SO^4Mg = Mn^2NaO^8 + MnO^2 + 2SO^4Na + 2MgO.$$

On sait que M. Tessié du Motay, en collaboration avec M. Maréchal, a réalisé la préparation industrielle et économique de l'oxygène au moyen des manganates alcalins (2). Les mêmes inventeurs ont proposé l'emploi du permanganate de soude dans le blanchiment des fils et des tissus (3). Cet emploi avait été antérieurement indiqué par M. Barreswill (4).

(1) *Bullet. de la Soc. d'encourag.* Juillet 1867, p. 472.

(2) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. v, p. 398 (1866). — Voir aussi plus haut la note de M. Booth (p. 451).

(3) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. vi, p. 430 (1866).

(4) *Répertoire de Chimie appliquée*, p. 281 (1861).

Fabrication du blanc de céruse, par M. Armand GIRARD (1).

Le procédé, breveté par M. Girard, consiste dans la transformation directe du plomb en hydrocarbonate. Le plomb, aussi pur que possible, est grenaillé, puis introduit avec le quart de son poids d'eau distillée, ou en tous cas peu chargée de matières étrangères, dans un tonneau en bois de hêtre ou de charme; le chêne serait nuisible à l'opération. A chaque extrémité de ce tonneau, se trouve fixée une tige métallique saillante qui permet de placer le tonneau sur un chevalet et de lui imprimer un mouvement de rotation autour de son axe; une de ces tiges est creuse et est mise en communication avec un ventilateur ou une pompe foulante destinée à diriger un courant d'air rapide dans le tonneau; à l'extrémité opposée se trouve une ouverture pour la sortie de l'air.

Les choses étant ainsi disposées, on met le tonneau en mouvement avec une vitesse de 30 à 36 tours par minute; en même temps, on fait arriver l'air dans le tonneau; après deux heures, la majeure partie du plomb est transformée en oxyde. A ce moment, on dirige un courant d'acide carbonique dans l'appareil, tout en maintenant l'arrivée de l'air, et on continue l'opération pendant 4 ou 5 heures; presque tout le plomb se trouve ainsi transformé en hydrocarbonate, qui est lavé, séparé du plomb par décantation et séché. La séparation du plomb peut également et même mieux être effectuée avant l'introduction de l'acide carbonique.

Sur une nouvelle espèce de cristal, à base d'oxyde de thallium, par M. LAMY (2).

L'auteur, ayant montré, en 1865, que l'alcool éthyle-thallique est de tous les liquides connus le plus dense, le plus réfringent et le plus dispersif, s'est, dès cette époque, livré à une série d'essais tendant à remplacer, dans le verre, la potasse ou le minium par l'oxyde de thallium, afin d'obtenir ainsi un produit qui conserverait peut-être les propriétés caractéristiques que cet oxyde communique à l'alcool thallique.

Ces essais, difficiles à réaliser sur de petites quantités, ont abouti actuellement à des résultats très-nets et très-intéressants.

L'auteur s'est adressé, pour résoudre certaines difficultés pratiques, à

(1) Brevet n° 77709.

(2) *Bullet. de la Société d'encourag.* Juillet 1867, p. 454.

M. Feil, fabricant de flint-glass, à Paris. Il faut, pour réussir la préparation du cristal de thallium, opérer sur une certaine quantité de produit à la fois, cinq ou six kilogr. au moins, et avoir soin de bien brasser la masse, sans quoi l'on ne saurait éviter la production de bulles ou de stries, qui s'opposeraient absolument à l'emploi de ce cristal dans la construction des appareils d'optique.

Le cristal de thallium est très-brillant, très-éclatant, légèrement coloré en jaune (des essais faits avec le sulfate, pour remplacer le carbonate de thallium, portent néanmoins l'auteur à penser qu'on pourra obtenir un verre incolore), plus dense, plus dur, plus réfringent et plus dispersif que le verre de composition analogue à base de potasse; il paraît apte à pouvoir être utilisé avantageusement en optique et en bijouterie.

Alliage pour les rouleaux d'imprimerie (1).

D'après l'*Engineer*, on prépare un excellent alliage pour les rouleaux destinés à l'impression des tissus, en fondant un mélange de 65 parties d'étain, 8 parties de cuivre, 10 parties de plomb et 11 parties d'antimoine.

Sur les chistes bitumineux de Vagnas (Ardèche) et de l'Autunois (Saône-et-Loire), par M. SIMONIN (2).

Le terrain à schiste de Vagnas est *miocène;* c'est une formation d'eau douce; le gîte repose sur le calcaire à hippurites; on y rencontre d'énormes carapaces de tortues, des coprolithes, et quelques débris de coquilles lacustres. La couche de schiste exploitée a une épaisseur de 1 mètre 80 cent. : c'est plutôt un boghead tertiaire qu'un véritable schiste; sa texture est compacte et massive comme celle d'une tourbe carbonisée et comprimée; on y remarque d'ailleurs des filaments végétaux quelquefois incomplétement carbonisés, que l'on peut suivre dans le tissu de la roche.

Les gîtes de l'Autunois font partie du terrain houiller proprement dit; l'étage schisteux s'étend entre Epinal et Autun.

Pour la fabrication des huiles minérales à Vagnas, le schiste concassé en petits fragments est distillé avec soin et à une bonne température, dans des cornues tournantes; on obtient ainsi 10 p. % d'huile brute; cette huile, soumise à une nouvelle distillation, produit une huile légère qui, traitée comme dans le procédé ordinaire, par l'acide

(1) *Annales du génie civil*, août 1867, p. 513.
(2) *Annales du génie civil*, août 1867, p. 533.

sulfurique, puis par la soude, et redistillée, fournit un produit d'une densité de 0,825 (0,810 à 0,820 dans l'Autunois), dont le point d'inflammabilité est de 70°, et dont le pouvoir éclairant est celui de neuf bougies. Le rendement en huile ainsi purifiée est de 5 p. % du schiste distillé.

Les produits accessoires sont, comme on le sait, des goudrons, des eaux ammoniacales, de la paraffine, du coke, etc.

Fabrication de l'acide tartrique, par MM. JUETTE et DE PONTEVÈS (1).

On sait que la seule matière première utilisée dans la fabrication de l'acide tartrique est la lie de vin; les inventeurs proposent l'utilisation, dans le même but, des marcs de raisin ou des vinasses, et indiquent le procédé suivant pour en extraire l'acide tartrique, qui s'y trouve à l'état de sel de calcium.

Le marc pressé est soumis à une ébulition de quelques heures, avec une petite quantité (2 centièmes environ) d'acide sulfurique, de façon à mettre l'acide tartrique en liberté; par l'action de l'acide, une certaine quantité de cellulose est transformée en glucose, et comme, d'autre part, le marc renferme presque toujours un peu de sucre qui a échappé à la fermentation, la liqueur provenant de ce traitement acide est assez riche en principes sucrés pour qu'il y ait avantage à la soumettre à la fermentation. Lorsque l'alcool qui a ainsi pris naissance a été séparé par distillation, on sature le résidu par la chaux et on produit ainsi du tartrate de calcium, d'où l'on retire l'acide tartrique par les procédés connus. La quantité de marc fournie par un million d'hectolitres de vin peut, d'après les auteurs, produire 200,000 kilogr. d'acide tartrique : les marcs du Midi renferment de 3 à 4 p. % de tartrate de calcium.

Il arrive quelquefois que la présence de la magnésie ou des matières pectineuses s'oppose à ce que la décomposition du tartrate de calcinm par l'acide sulfurique soit complète; il est alors préférable de traiter les marcs par un carbonate alcalin, de façon à former du carbonate de calcium et du tartrate alcalin. Pour effectuer cette double décomposition, on délaye le marc dans 4 à 5 fois son poids d'eau, et on y ajoute une quantité de carbonate de sodium telle, qu'après une ébullition de 3 heures, la liqueur soit neutre; on décante et on abandonne les liqueurs à elles-mêmes; elles ne tardent pas à cristalliser.

(1) Brevet n° 74208, et *Annales du génie civil*, août 1867, p. 535.

Pour extraire l'acide tartrique des vinasses, on les traite, au sortir de l'alambic et encore chaudes, par 1 à 2 p. % d'acide chlorhydrique; après une agitation convenable, on sature les liqueurs par de la craie ou de la chaux, et l'on obtient un précipité de tartrate de calcium qui est lavé, séché et traité ensuite comme d'habitude.

Préparation de l'essence d'amandes amères artificielle, pour la parfumerie, par M. DUSART (1).

Divers moyens sont actuellement connus pour la préparation artificielle de l'hydrure de benzoïle; ce produit n'a cependant pas, jusqu'ici, été adopté par l'industrie de la parfumerie, à cause de son excessive oxydabilité. L'auteur prépare une essence d'amandes amères applicable à la parfumerie, en faisant réargir, sur l'hydrure de benzoïle préparé par un moyen quelconque, de l'acide cyanhydrique, soit directement, soit en solution; on maintient le mélange à une douce chaleur pendant plusieurs heures, dans un appareil muni d'un réfrigérant; puis on lave le produit d'abord à l'eau, ensuite avec une solution alcaline faible, et enfin on le rectifie. L'essence ainsi préparée est identique à l'essence naturelle; toutes deux présentent la composition du cyanhydrate d'hydrure de benzoïle, dans lequel les propriétés de l'acide sont dissimulées aux réactifs ordinaires.

Préparation rapide d'un vernis au copal, par M. BŒTTGER (2).

On sait qu'il est très-difficile de préparer un vernis au copal, riche en résine et peu coloré. Le procédé indiqué par l'auteur permet de préparer très-promptement un vernis absolument irréprochable, très-riche en copal, presque incolore, et supportant l'addition de l'éther ainsi que celle d'une petite quantité de térébenthine de Venise. Ce vernis est employé spécialement pour l'ébénisterie et la reliure.

Pour le préparer, on dissout une partie de camphre dans 12 parties d'éther, et quand la dissolution est effectuée, on la verse sur 4 parties de copal en poudre très-fine et qu'il faut choisir aussi peu coloré que possible; on met le tout dans un vase bien fermé et on agite fréquemment, jusqu'à ce que le copal se soit partiellement dissous ou qu'il soit bien gonflé; on ajoute alors à ce mélange 4 parties d'alcool absolu et 1/4 de partie d'essence de térébenthine. Le vernis ainsi préparé se présente, lorsqu'on suit exactement ces indications, comme un liquide

(1) Brevet n° 77229.

(2) Bœttger's *Notizblatt*, et Dingler's *Polytech. Journ.*, t. CLXXXV, p. 316.

épais et presque homogène (on sait que le copal non préparé ne se dissout pas complétement soit dans l'éther, camphré ou non, soit dans l'alcool). Si on l'abandonne à lui-même pendant quelques jours, il se sépare en deux couches dont l'inférieure, la plus riche en copal, peut être utilisée en la reprenant par un peu d'éther camphré, et dont la supérieure constitue le vernis qui possède les propriétés mentionnées ci-dessus. Il est si riche en copal, que lorsqu'on en prend une goutte entre deux doigts et qu'on les sépare l'un de l'autre, le vernis se tire en longs fils. Une fois appliqué, il est aussi transparent que le cristal; il ne s'écaille pas; il possède à la fois une grande élasticité et une grande dureté.

Fabrication du papier, par M. Paul SCHÜTZENBERGER (1).

L'invention brevetée par M. Schützenberger a pour but de transformer le papier imprimé ou sali en une pâte blanche, utilisable dans la fabrication du papier blanc ou du carton; on y arrive, par l'emploi de substances capables d'enlever les matières grasses et résineuses dont ces papiers sont imprégnés, soit à l'encollage, soit à l'impression, et ensuite par l'élimination, au moyen de lavages convenables, du noir ou de toute autre poudre colorante provenant de l'encre d'impression.

Toute substance alcaline convient parfaitement à la première partie du traitement; les carbonates alcalins, le silicate de sodium, les savons de résine, les alcalis caustiques peuvent être employés indifféremment; comme exemple, l'auteur donne la recette suivante : 100 grammes de papier sont traités à chaud, pendant une heure environ, par 500 grammes d'une dissolution de sel de soude, renfermant 10 p. $^0/_0$ de sel sec (soit donc 50 grammes).

Une série de lavages suit le traitement alcalin et prive totalement le papier de l'encre qui le recouvrait.

Il peut être avantageux, d'après l'auteur, de faire précéder le traitement alcalin d'un traitement au sulfure de carbone, schiste, pétrole ou benzine, etc. (2).

(1) Brevet nº 76273.

(2) Les résultats qui nous ont été transmis sur le procédé de M. Schüzenberger sont des plus satisfaisants; il paraît hors de doute aujourd'hui que les masses énormes de papier imprimé qui sont produites chaque jour pourront dorénavant rentrer dans la fabrication du papier blanc, d'où elles étaient jusqu'ici exclues. Ch. L.

Conservation des jus sucrés, par M. PÉRIER, POSSOZ, CAIL et Ce (1).

Les auteurs ont reconnu qu'en appliquant les agents de conservation généralement usités, la chaux par exemple, directement aux jus sucrés extraits de la plante, on peut conserver pendant fort longtemps inaltéré le sucrate de calcium; mais lorsque ensuite on décompose le sucrate, les matières étrangères qui existent dans le jus ont subi, sous l'influence de la chaux, des altérations plus ou moins profondes, et elles viennent entraver, dans des proportions considérables, l'extraction et la cristallisation du sucre.

MM. Périer, Possoz, Cail et Cie proposent d'appliquer les agents de conservation, non plus aux jus extraits de la plante et contenant les corps étrangers qui y existent originairement, mais à ces jus préalablement débarrassés des corps étrangers, soit en les fixant dans les cellules avant ou pendant l'extraction par la chaleur, ou tout autre moyen chimique de défécation, soit en opérant la dépuration après l'extraction, par une défécation sur les jus extraits. L'agent de conservation le plus avantageux est la chaux, mais employée dans des proportions bien plus considérables qu'on ne le jugeait utile jusqu'ici. Ainsi, tandis que M. Kuhlmann, en 1833, indiquait comme bien suffisante pour des jus bruts une proportion de 3 à 5 millièmes, les auteurs estiment que 10 millièmes sont nécessaires, même pour des jus déféqués. Lorsqu'il s'agit de conserver des jus sucrés pendant des mois, 20 millièmes sont nécessaires, le jus pesant 1040.

Au lieu de chaux, on peut se servir d'alcool dans la proportion de 5 à 15 p. %, ou d'hydrocarbures volatils, dont quelques millièmes sont suffisants.

Traitement des corps gras, par M. BOURGOUGNOU (2).

Dans le procédé de saponification ordinaire, on produit, outre les acides gras solides, de l'acide oléique, dont la valeur est relativemen minime et qui encombre généralement les stéarineries.

L'inventeur propose le procédé suivant, dans lequel on évite la formation de l'acide oléique : le suif, fondu dans son volume d'eau chaude, est additionné de 10 p. % de son poids d'ammoniaque, et chauffé pendant un certain temps.

(1) Brevet n° 77033.
(2) Brevet n° 74529.

La matière se transforme en une émulsion, à laquelle l'auteur donne le nom de *savonule* : si l'on chauffe ce savonule à 100°, l'ammoniaque se dégage, l'eau s'évapore et l'on retrouve le corps gras, mais modifié dans certaines de ses propriétés physiques et chimiques. Ainsi, tandis que dans le suif ordinaire, que nous avons choisi comme exemple, l'oléine ne peut être séparée des autres graisses, dans le savonule de suif, il suffit de soumettre la masse à une pression convenable pour que toute l'oléine soit éliminée; le résidu exprimé consiste presque exclusivement en margarine et en stéarine, qui sont traitées ensuite par les procédés ordinaires.

Fabrication des bougies stéariques, par M. DE MILLY (1).

On connaît, par les travaux de M. Chevreul et de M. Fremy, l'action qu'exerce l'acide sulfurique sur les corps gras. Jusqu'ici, on a vainement tenté d'utiliser cette action dans la fabrication des bougies stéariques; sous l'influence de l'acide sulfurique, en effet, les corps gras se colorent fortement, et la matière noire ainsi formée, insoluble dans les acides liquides, se concentre dans les acides solides, qu'on ne peut dès lors purifier que par distillation, opération coûteuse et difficile.

M. de Milly vient de faire connaître le procédé suivant, dans lequel ce grave inconvénient est complétement éliminé.

Dans les essais faits jusqu'ici, on opérait soit avec l'acide sulfurique concentré, et à une température assez élevée, soit avec l'acide faible et à une basse température, mais dans les deux cas, pendant un temps assez long. M. de Milly a reconnu qu'il faut opérer à chaud, avec l'acide concentré, mais pendant un temps excessivement court.

On mélange intimement, dans un vase en fonte, du suif chauffé à 120° avec 6 p. % de son poids d'acide sulfurique concentré; l'action ne doit pas être prolongée au delà de 2 à 3 minutes; on l'arrête en faisant couler le mélange dans un cuvier plein d'eau bouillante, à la surface de laquelle viennent surnager les acides gras. Ces acides sont extrêmement colorés; mais en opérant dans les conditions que nous venons d'indiquer, la matière colorante est très-soluble dans les acides liquides; en soumettant donc le produit de la saponification à une forte pression, d'abord à froid, puis à chaud, on obtient immédiatement des acides d'une blancheur parfaite.

Pour les bougies de luxe, ces acides doivent être fondus une seconde

(1) Rapport de M. Balard, à la Société d'encouragement, *Bullet.* de sept. 1867, p. 349.

fois et purifiés par une nouvelle pression. 100 parties de suif donnent ainsi 52 parties d'acides gras fusibles à 54°. La saponification par la chaux ne donne guère que 45 p. $^0/_0$.

Les acides liquides, fortement colorés, renferment évidemment une forte proportion d'acide solide. M. de Milly les soumet à la distillation et en retire ainsi encore 9 à 10 p. $^0/_0$ d'acides solides.

Préparation de l'alizarine, au moyen des autres matières colorantes de la garance, par M. MARTIN, à Avignon (1).

L'auteur rappelle que l'alizarine est la seule des matières colorantes de la garance qui teigne les mordants de fer faibles, et qui donne des teintures solides; il a cherché à transformer en alizarine les matières colorantes qui l'accompagnent dans les garances et que les travaux de M. Schützenberger nous ont fait connaître, savoir : la purpurine, la pseudo-purpurine, la matière colorante jaune et la matière orange.

Cette transformation peut, d'après l'auteur, être facilement réalisée par l'action combinée des agents déshydratants et réducteurs.

Les matières colorantes à transformer, séparées ou mélangées, sont dissoutes dans l'acide sulfurique concentré : quand la solution est effectuée, on y ajoute du zinc ou *tout autre métal* (?); la division du métal et l'élévation de la température rendent la réaction plus sûre et plus prompte. Lorsqu'on juge qu'elle est terminée, on étend la masse d'eau, et l'on obtient ainsi un abondant précipité d'alizarine qu'il suffit de laver pour l'obtenir dans un état convenable pour l'impression des tissus.

Teinture en noir d'aniline, par M. Jules PERSOZ (2).

Les procédés, brevetés par M. Jules Persoz, consistent à fixer sur laine ou sur coton un mordant et à passer les fils ou tissus ainsi préparés dans une solution acide d'aniline.

Pour la laine, il est convenable d'opérer comme il suit : on manœuvre les fils ou tissus à teindre dans une solution bouillante formée avec 1 litre d'eau, 5 grammes de bichromate de potassium, 3 grammes de sulfate de cuivre et 2 grammes d'acide sulfurique. Après une heure environ, le mordançage est terminé; on lave la laine avec soin, puis on la plonge dans une solution d'oxalate d'aniline à 1 ou 2° B.; elle devient ainsi d'un beau noir. On peut, au besoin, lui donner un léger avi-

(1) Brevet n° 77000.

(2) Brevet n° 77607.

vage au moyen d'un bain de crème de tartre additionné d'acide sulfurique et passant ensuite au savon.

Des moyens analogues peuvent être employés pour le coton : ainsi on peut charger le coton de chromate de plomb, et le passer, ainsi mordancé, dans un bain de sel d'aniline, convenablement acidulé.

On ne peut méconnaître, dit M. Persoz, les services que le nouveau noir est appelé à rendre à plusieurs industries, et en particulier à la teinture des laines pour draps; car il joint à la plus grande solidité l'avantage de n'altérer la fibre en aucune manière.

Note. — De nombreux essais ont été faits, depuis bien longtemps, dans le but d'obtenir le noir d'aniline pour teinture sur laine, sur soie et sur coton; ces essais jusqu'ici sont restés infructueux et tout nous fait désirer que le procédé de M. Persoz vienne combler cette grande lacune. Il est à craindre que ce procédé ne rencontre des difficultés analogues à celles contre lesquelles ont eu à lutter M. Paraf-Javal, et que M. Persoz rappelle dans son brevet, et M. Allan qui, en 1865, a fait connaître un procédé de teinture de la soie, dont le principe se rapproche de celui de M. Persoz.

Quant au noir lui-même, en dehors de la question de procédé, il serait intéressant de voir s'il est identique au noir de Lightfoot, *le vrai noir d'aniline*, ou s'il se rapproche plutôt des produits que l'on obtient d'ordinaire par l'action du bichromate sur l'aniline, et qui paraissent être un mélange de diverses substances; on sait que l'indisine ou aniléine se produit dans cette réaction et qu'elle est toujours accompagnée d'une forte proportion de matières noires qu'on applique avec succès dans les fabriques d'impression comme couleur plastique : le noir de M. Persoz est peut-être plus près de ces produits que du noir de Lightfoot.

Moyen de reconnaître la laine dans un tissu de soie, par M. R. WAGNER (1).

On peut reconnaître facilement si un tissu de soie est mélangé de laine, en traitant la soie à essayer par quelques centimètres cubes de potasse bouillante. Si la soie contient de la laine, il se produit une petite quantité de sulfure alcalin, ce qui n'arrive pas avec la soie pure qui ne contient pas de soufre; on reconnaît la présence du sulfure en étendant d'eau et en ajoutant à la liqueur quelques gouttes d'une solu-

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VI, p. 23. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 540.

tion de nitroprussiate de soude qui produit, comme on sait, avec les sulfures solubles une belle coloration violette.

Sur le sel marin contenu dans l'extrait de viande (1).

M. Tenner, qui prépare de l'extrait de viande, pense qu'il se conserve mieux et ne perd pas son arome particulier lorsqu'on lui ajoute une certaine quantité de sel. M. de Liebig croit, au contraire, que par là le poids est augmenté inutilement et au détriment de l'acheteur. Aussi a-t-il fait faire l'analyse comparative de l'extrait de M. Tenner et de celui d'Amérique. Les résultats ont été les suivants :

	Extrait de M. Tenner.	Extrait américain.
Eau	36,700	16
Cendres	20,225	18
Substances organiques	43,075	66
	100,000	100

Si l'extrait américain renferme 66 de matière organique pour 18 de cendres, il faudrait que 43,075 donnent 11,7 de cendres; or l'extrait de M. Tenner en fournit 20,225, ce qui fait une différence de 8,52 qu'il faut imputer au sel marin. M. de Liebig a déjà insisté, à plusieurs reprises, dans ses mémoires sur ce que l'extrait de viande est riche en chlorure de potassium et pauvre en sel marin.

CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE.

Procédé au chromate de mercure, par **GUARDABASSI.**

Le procédé que nous allons décrire, d'après la communication faite par l'auteur à la Société française de photographie, dans la séance du 5 juillet 1867, paraît être d'une grande simplicité, et bien que nous n'ayons pas encore pu l'expérimenter, nous ne doutons pas que, dans certains cas, les épreuves obtenues par ce procédé ne puissent remplacer avantageusement, et surtout économiquement, celles produites par le procédé aux sels d'argent.

Le papier, qui doit nécessairement être de bonne qualité, est im-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 265. [Nouv. sér., t. LXV.] Février 1867.

mergé à la lueur d'une lumière peu actinique, dans une solution saturée à froid de bichromate de potasse. Au bout de 5 à 6 minutes de séjour dans ce bain, le papier est abandonné à la dessiccation.

Le papier parfaitement sec est placé sous le cliché; l'exposition est un peu plus longue que par le procédé ordinaire; on surveille la venue de l'image par derrière et on arrête l'exposition lorsqu'on voit les grandes ombres revêtir une coloration rouge et chaude.

Au sortir du châssis, l'épreuve est posée par le côté non impressionné sur un bain d'eau pure, où on l'abandonne jusqu'à ce que les parties non attaquées par la lumière soient entièrement décolorées; on la plonge alors dans le bain suivant :

Solution saturée de nitrate de mercure, la moins acide possible	1,00	partie.
Solution saturée de bichromate de potasse	0,25	—
Eau distillée	7,00	—

Ce bain doit être préparé à l'avance, abandonné au repos et décanté; il doit être très-limpide; il présente par transparence une teinte légèrement verdâtre. Il s'améliore par l'usage.

La feuille est posée sur ce bain, le côté impressionné en contact avec le liquide, elle y reste de 15 à 20 minutes, jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte rouge intense; les blancs doivent rester parfaitement purs.

On lave ensuite à grande eau et l'on passe dans un bain composé de :

Ammoniaque concentrée	2	parties
Eau distillée	100 à 150	—

L'épreuve immergée d'un seul coup dans ce bain passe au brun; on l'enlève, on la lave rapidement et on la passe enfin dans

Chlorure d'or	1	partie.
Eau distillée	7500	—

Dans ce bain, l'épreuve peut prendre, suivant le temps pendant lequel elle y demeure, des colorations très-diverses, depuis le brun couleur tabac jusqu'au noir de plomb et au noir violet.

Au sortir de ce bain, l'épreuve est lavée, séchée et enfin recouverte du vernis suivant :

Gomme laque	8	parties.
Alcool	100	—

Révélateur à la gélatine nitrée, par **M. FOWLER** (1).

La formule que propose M. Fowler est le résultat d'une longue étude; il s'en sert depuis un an et demi tant dans l'atelier que dans les champs, et en obtient, dit-il, des résultats supérieurs à ceux que donne le bain au sulfate de fer seul. Ce bain, c'est toujours l'auteur qui parle, ne change nullement avec le temps, est facile à préparer, développe l'image lentement et graduellement, et permet de lui donner autant d'intensité que l'on veut; et lorsque le négatif a été bien exposé, il ne se produit jamais le moindre voile. En employant ce bain, le renforcement devient complétement inutile.

Pour préparer ce bain, on commence par faire la solution suivante de gélatine nitrée :

Gélatine	5	grammes.
Eau	30	cent. cub.
Acide nitrique	30	—

La gélatine se dissout bientôt en donnant une solution d'un jaune pâle. On mélange alors :

Sulfate de protoxyde de fer et d'ammoniaque	7	grammes
Gélatine nitrée	2	—
Eau	180	cent. cub.
Alcool	2	—

Cette solution, filtrée, est prête à servir.

Pendant les grandes chaleurs, l'auteur modifie ainsi sa formule :

Sulfate de fer et d'ammoniaque	5	grammes.
Gélatine nitrée	2	—
Eau	120	cent. cub.
Alcool	2	—

L'alcool n'est nécessaire que lorsque le bain d'argent est vieux.

Bain d'argent faible de M. NEWTON (2).

Une commission de photographes anglais vient d'essayer le bain d'argent faible de M. Newton, et le rapport a été des plus favorables. Il travaille, à ce qu'assure la commission, tout à fait aussi bien que s'il contenait quatre fois autant d'argent.

(1) *Moniteur de la photographie*, 15 mars 1867.

(2) *Moniteur de la photographie*, 15 mars 1867.

Voici sa composition :

	grammes.
Nitrate d'argent	1,5
— de potasse	1,5
— de magnésie	1,5
Acétate de plomb	0,3
Eau	30,0

Avant de s'en servir on l'expose au soleil pendant quelques heures et on filtre.

Les sels doubles employés en photographie, par **M. TOWLER** (1).

L'auteur a pour but de démontrer que dans tous les cas les sels doubles cristallisés, lorsqu'ils sont dissous dans l'eau, agissent exactement comme des mélanges à équivalents égaux des deux sels dissous séparément et mêlés ensuite à l'état de solution.

Il prend pour exemple le nitrate double d'argent et d'ammonium. On a :

Nitrate d'argent AgO,NO^5 équivalent	170
— d'ammoniaque NH^4O,NO^5	80
Equivalent du sel double	250

M. Towler indique le moyen de préparer ce sel et montre l'économie en résultant :

« Achetez votre nitrate d'argent pur, dit-il, et à chaque once ajoutez une once de nitrate d'ammoniaque; mêlez et dissolvez dans 8 onces d'eau. Ce sera votre bain sensibilisateur pour papier, et il vous coûtera environ 10 *shillings* (12 fr. 50).

« Achetez deux onces de sel double qui contient la même quantité de nitrate d'argent, et dissolvez-le dans 8 onces d'eau. L'effet de sensibilisation est le même dans les deux cas; mais le prix du dernier sera de 20 *shillings* (25 fr.). »

Procédé pour connaître la proportion d'acide contenue dans une quantité donnée de nitrate d'argent, par **M. GAGE** (2).

M. Gage prépare les deux solutions suivantes :

I.	Nitrate d'argent	30	grammes.
	Eau	360	—
II.	Soude ordinaire	90	—
	Eau, aussi peu que posssible.		

Alors il ajoute à la solution I moitié de la solution II.

(1) *Humphrey's Journal.*

(2) *Philadelphia photographer.*

Ce mélange est versé dans un flacon et placé dans un bain d'eau chaude, où on le laisse chauffer jusqu'à évaporation en remuant fréquemment. Si le précipité se dissout complétement, on ajoute de la soude jusqu'à ce que le dépôt se fasse. Alors on peut être certain que l'acide libre est entièrement neutralisé.

On fait dissoudre ensuite 0c.c.,15 d'iodure de potassium dans quelques gouttes d'eau, et on l'ajoute au bain que l'on maintient encore dans l'eau chaude pendant une demi-heure et plus, en ayant soin d'agiter.

La solution se clarifie graduellement. On retire ensuite le flacon du bain d'eau chaude, et quand la solution est complétement froide, on la filtre. Alors on y ajoute une goutte d'acide nitrique qui suffira, si le collodion est bien préparé.

Quand le bain a absorbé trop d'alcool et d'éther, on doit le neutraliser de nouveau et par la même méthode, après l'avoir ramené au titre, ce qu'il est bon de constater, après refroidissement, à l'aide de l'hydromètre.

Le collodion employé par M. Gage se compose de :

Ether sulfurique concentré	120 gr.
Alcool	120
Iodure de cadmium	1,80
Bromure d'ammonium	1,90
Coton-poudre (selon sa qualité)	1,45 à 2,90
Acide bromhydrique	4 gouttes.

Si le collodion a été débarrassé d'acide, on peut ajouter une goutte d'acide acétique cristallisable pour 250 grammes de collodion.

On filtre et on laisse reposer 2 jours.

Solution révélatrice :

Acide pyrogallique	1gr,80
Eau	120gr,00
Acide sulfurique	15 gouttes.

L'acide sulfurique donne plus de détails et plus d'intensité que tout autre.

Solution d'argent pour le développement :

On fait dissoudre 80 grammes d'argent dans 480 grammes d'eau, et on place le flacon comme pour le bain d'argent sensibilisateur dans un bain d'eau chaude.

On y ajoute également, après filtration, une goutte d'acide nitrique.

Bains de virage pour épreuves sans albumine,
par **M. LIESEGANG** (1).

Sulfocyanure d'or et d'ammonium	1	gramme.
Sulfocyanure d'ammonium	1	—
Chlorure d'ammonium	5 à 6	—
Eau	600 à 800	—

Ce bain peut servir immédiatement et se conserver longtemps. On y plonge les épreuves après lavage, et elles y prennent un ton brun qui peut aller jusqu'au noir le plus intense. Il faut, pendant le virage, essuyer de temps en temps l'image avec un pinceau doux, la substitution de sulfocyanure d'argent formant à sa surface un dépôt blanchâtre insoluble dans l'eau. Le bain se prépare comme il suit :

Chlorure d'or	1	gramme.
Eau	10	—

Ajouter en agitant une dissolution de sulfocyanure d'ammonium jusqu'à ce que le précipité qui se forme au début soit dissous, ce qui s'obtient vite en chauffant modérément.

Chlorure d'ammonium 7 ou 8 grammes.

Autant d'eau qu'il en faut pour obtenir un volume de 800 à 1000 cent. cubes.

Renforçage des clichés, par **M. LEIGTON** (2).

Eau	600
Acide chlorhydrique	30
Bichlorure de mercure à saturation.	

Lorsque le cliché est fixé et lavé, on le couvre de cette solution, et, quand on a atteint l'intensité suffisante, on lave de nouveau et on fait passer sur l'image une solution faible d'ammoniaque ; après un dernier lavage, le cliché est séché et verni.

La force de cette solution doit être proportionnée à la nature du négatif ; plus celui-ci est faible, plus la solution doit être forte.

Si le renforçage était poussé trop loin, on ramènerait l'épreuve au degré d'intensité, au moyen d'un lavage avec une solution faible de cyanure de potassium.

(1) *Bulletin belge de la photographie.*

(2) *Humphrey's Journal.*

Le collodion albuminé (1).

De tous les procédés secs, le collodion albuminé, auquel M. Taupenot a attaché son nom, est, sans contredit, celui qui réunit le plus de suffrages; mais les longueurs de la préparation, les ennuis de la double sensibilisation, et aussi la longue durée de la pose, ont empêché bien des opérateurs d'employer ce collodion. Ces inconvénients n'existent plus aujourd'hui, à ce que nous apprennent une communication de M. England à la Société photographique de Londres, et une lettre de M. Stéphane Geoffray au *Moniteur de la photographie*.

M. England collodionne et sensibilise sa glace comme d'ordinaire, la lave jusqu'à ce que toute apparence graisseuse ait disparu, et y verse de l'albumine simple, dans la préparation de laquelle on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque pour chaque blanc d'œuf employé. Lorsqu'on a fait couler plusieurs fois l'albumine sur la couche, on éloigne ce qu'il y a de trop en lavant la glace sous un mince filet d'eau. M. England sensibilise alors la couche d'albumine en la couvrant d'une solution d'argent (neuve autant que possible), à 6 p. %, à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'acide acétique.

La glace, soigneusement lavée, est mise à sécher.

M. England affirme que la rapidité de la pose est infiniment supérieure à celle que l'on obtient par tous les procédés secs connus.

Une plaque ainsi préparée et développée sept semaines après l'exposition, a donné une excellente épreuve. Il est probable qu'elle se conserverait plus longtemps.

Cette communication de M. England a provoqué une lettre de M. Stéphane Geoffray, dans laquelle l'auteur décrit un procédé analogue à celui de M. England, mais infiniment plus simple et surtout, s'il faut l'en croire, plus rapide.

L'auteur de ce procédé serait M. Louis Thiollier, de Saint-Etienne.

La glace recouverte de collodion ordinaire est sensibilisée dans un bain d'argent à 6 p. %, puis abandonnée dans un bain d'eau jusqu'à ce qu'elle soit dégraissée; la couche sensibilisée est alors lavée sous un filet d'eau et immédiatement couverte de l'albumine préparée comme il suit :

Blancs d'œufs battus en neige et après repos additionnés d'un égal volume d'eau. Une ou deux gouttes d'ammoniaque.

Cette albumine s'étend absolument comme du collodion ; on lave

(1) *Moniteur de la photographie*, 1er mai et 1er juin 1867.

sous un filet d'eau, et immédiatement on renferme la glace dans la boîte à sécher, auprès de laquelle est une assiette contenant du chlorure de calcium.

Quand la glace est parfaitement sèche, elle est prête pour l'exposition, qui peut être aussi courte que pour le collodion humide. En ajoutant au révélateur ordinaire du carbonate de soude, l'auteur est arrivé à l'instantanéité.

Après la pose, il faut tremper la glace dans l'eau pour que le réducteur coule d'une seule nappe sur toute la couche, puis développer comme s'il s'agissait de collodion humide.

Si l'image ne vient pas du premier coup, il faut recueillir le réducteur dans le vase à développer, y ajouter quelques gouttes de nitrate et le verser de nouveau sur la glace; l'image se développe alors et arrive facilement au degré d'intensité voulu.

On fixe comme d'ordinaire.

Ainsi plus de seconde sensibilisation, grande facilité dans la préparation de la glace et dans le développement de l'image, rapidité de l'exposition. Si l'expérience vient réaliser toutes ces promesses, le collodion sec aura fait un bien grand pas et sera près de détrôner, pour la photographie en campagne, le collodion humide, que la rapidité seule lui a fait préférer jusqu'à présent par bien des opérateurs.

Nouveau papier photographique.

M. Dunmore a présenté à la dernière séance de l'Association photographique de North London un nouveau papier photographique dans lequel l'albumine est remplacée par du riz et le chlorure par un bromure. Ce papier est, dit-on, très-bon, surtout lorsqu'il s'agit de tirer un négatif trop dur. Il donne des épreuves parfaites dans des cas où l'on ne pourrait rien obtenir de satisfaisant avec le papier ordinaire.

Elimination de l'hyposulfite de soude contenu dans les épreuves positives après lavage, par M. TICHBORNE (1).

L'auteur croit avoir trouvé le moyen d'assurer l'inaltérabilité et la conservation indéfinie des épreuves fixées par l'hyposulfite de soude, et qui, même après un lavage soigneux, contiennent souvent des traces de ce sel, germe de destruction prochaine et inévitable.

Les épreuves, bien lavées, sont placées dans un grand vaisseau et on

(1) *Moniteur de la photographie*, 15 mai 1867.

verse dessus une quantité considérable d'eau bouillante ; pendant que le liquide est encore à près de 100° centigr., on ajoute une solution de chlorate de baryte acidulée par de l'acide perchlorique ; on laisse macérer les épreuves pendant quelque temps, puis on les enlève et on les rince.

Ce procédé constitue une véritable oxydation de l'hyposulfite qui reste dans l'épreuve.

Nouveau bain de virage, par **M. LIESEGANG** (1).

Sulfocyanure d'or et d'ammonium	$0^{gr},06$
Chlorure d'ammonium	2 à 3
Eau	32 à 62

Ce bain est d'une grande régularité ; les résultats sont certains ; il donne, sans aucune réduction dans la valeur de l'épreuve, de beaux tons d'un noir-pourpre très-riche.

Virage économique (2).

Depuis quelque temps on voit des épreuves de ton brunâtre dont le bon marché étonne ; ces épreuves sont virées à l'aide de l'acide sulfurique ; elles doivent donc leur coloration à une profonde sulfuration qui ne peut qu'amener rapidement la destruction complète de l'épreuve.

(1) *Moniteur de la photographie*, 15 mai 1867.

(2) *Moniteur de la photographie*, 15 mai 1867.

FIN DU TOME HUITIÈME (NOUVELLE SÉRIE).

ERRATA.

Page 44, ligne 4 du titre : *Au lieu de :* M. Liebig — *Lisez :* M. Lielegg.

Page 313, ligne 1, en remontant : *Au lieu de :* au bois — *Lisez :* au charbon de bois.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOME HUITIÈME, NOUVELLE SÉRIE)

D

E

F

G

H

I

J

K

L

FIN DE LA TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOME HUITIÈME, NOUVELLE SÉRIE)

B

C

D

E

F

G

H

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

